



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## ANALÝZA BATERIOVÝCH HMOT METODAMI EDS

ANALYSIS OF ACTIVE MATERIAL FOR BATTERIES BY EDS

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Vídeňský

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Čudek, Ph.D.

BRNO 2019

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Ondřej Videňský

**ID:** 170837

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2018/19

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Analýza bateriových hmot metodami EDS**

### **POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Nastudujte princip funkce rastrovacího elektronového mikroskopu a problematiku detekce charakteristického rentgenového záření. Seznamte se s obsluhou rastrovacího elektronového mikroskopu VEGA 3 XMU a energiově disperzního rentgenového spektroskopu XFlash 6|10. Připravte různé směsi pro elektrochemické zdroje elektrické energie, proveďte jejich pozorování a prvkové analýzy za různých pracovních podmínek a sledujte velikosti chyb měření.

Ověřte výsledky měření na jiném zařízení. Na základě získaných dat stanovte optimální pracovní podmínky pro analýzu bateriových hmot v mikroskopu VEGA3XMU.

Stanovte nejistoty měření pro vámi pozorované materiály při optimálních pracovních podmínkách.

### **DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 4.2.2019

**Termín odevzdání:** 21.5.2019

**Vedoucí práce:** Ing. Pavel Čudek, Ph.D.

**Konzultant:**

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
*předseda oborové rady*

### **UPOZORNĚNÍ:**

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá analýzou bateriových hmot za použití rentgenové spektrální mikroanalýzy. Měření probíhalo na dvou elektronových rastrovacích mikroskopech vybavenými energiově disperzními rentgenovými spektroskopy. Pro pozorování byly standardní metodou připraveny vhodné vzorky, na kterých byla následně provedena rentgenová mikroanalýza za různých pracovních podmínek. Vyhodnocování spekter bylo prováděno dvěma programy, a nakonec bylo pro každé měření sledována velikost chyb.

## **ABSTRACT**

This master thesis deals with analysis of battery mass using x-ray spectral microanalysis. For the measurement two scanning electron microscopes equipped with energy dispersive x-ray spectroscopes were used. Appropriate examples were prepared by standard method. Then elemental analysis was performed with changing conditions of measurement. Two programs were used for spectrums evaluation and in the end the size of errors was observed for every conditions.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Materiály pro elektrochemické zdroje elektrické energie, lithium-sírné baterie, primární elektrony, zpětně odražené elektrony, sekundární elektrony, charakteristické rentgenové záření, spojité rentgenové záření, rastrovací elektronový mikroskop, energiově disperzní spektroskopie, rentgenová mikroanalýza.

## **KEYWORDS**

Materials for electrochemical source of electrical energy, lithium-sulfur battery, primary electrons, backscattered electrons, secondary electrons characteristic x-ray, continual x-ray, scanning electron microscope, energy dispersive spectroscopy, x-ray microanalysis.

VÍDEŇSKÝ, Ondřej. *Analýza bateriových hmot metodami EDS*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119524>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Pavel Čudek.

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému vedoucímu práce Ing. Pavlovi Čudkovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

# OBSAH

Úvod .....	8
<b>1 Rastrovací Elektronový mikroskop .....</b>	<b>9</b>
1.1 Zdroje primárních elektronů .....	10
1.1.1 ..... Termoemisní zdroj.....	10
1.1.2 ..... Autoemisní zdroj .....	11
1.1.3 ..... Schottkyho zdroj.....	12
1.1.4 ..... Porovnání zdrojů .....	13
1.2 Čočky v elektronové optice .....	13
1.3 Zobrazovací režim SEM .....	14
<b>2 Interakce primárních elektronů se vzorkem .....</b>	<b>15</b>
2.1 Sekundární elektrony .....	16
2.2 Zpětně odražené elektrony .....	16
2.3 Rentgenové záření.....	17
2.3.1 ..... Spojité rentgenové záření .....	17
2.3.2 ..... Charakteristické rentgenové záření .....	19
<b>3 Rentgenová spektrální mikroanalýza.....</b>	<b>21</b>
3.1 Vlnově disperzní spektroskop.....	21
3.2 Energiově disperzní spektroskop .....	23
3.2.1 ..... Detektor Si(Li <sup>+</sup> ) .....	24
3.2.2 ..... SDD detektor .....	26
3.3 Porovnání EDS a WDS.....	29
<b>4 Nejistoty měření.....</b>	<b>30</b>
<b>5 Lithium-Sírné baterie .....</b>	<b>31</b>
<b>6 Podmínky a příprava .....</b>	<b>32</b>
6.1 Laboratorní podmínky .....	32
6.2 Čištění mikroskopu .....	32
6.3 Příprava vzorků.....	33
<b>7 Měření .....</b>	<b>34</b>
7.1 Analýza podkladu .....	34

7.2	Měření na měděném podkladu.....	35
7.2.1	..... Vyhodnocení programem Esprit 1.9.....	35
7.2.2	..... Vyhodnocení programem NIST DTSA II .....	38
7.3	Měření na hliníkovém podkladu .....	39
7.4	Měření na odlišném zařízení.....	41
<b>8</b>	<b>Diskuze výsledků .....</b>	<b>44</b>
	<b>Závěr .....</b>	<b>47</b>
	<b>Literatura .....</b>	<b>49</b>
	<b>Seznam symbolů, veličin a zkratk .....</b>	<b>53</b>
	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>54</b>
	<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>55</b>
	<b>Seznam grafů.....</b>	<b>56</b>
	<b>Přílohy.....</b>	<b>57</b>

# ÚVOD

Mikroskop je zařízení sloužící ke zvětšení zorného úhlu při pozorování malých objektů, čímž je možné sledovat struktury, které nejsou běžným okem viditelné [1], což je pro dnešní trend minimalizace neocenitelná vlastnost. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) pracuje se svazkem urychlených elektronů, které mají mnohonásobně kratší vlnovou délku než fotony [2], z toho důvodu je SEM hojně využíván pro zkoumání jak v medicíně, ve vědě, tak i v průmyslové výrobě. Krátká vlnová délka elektronů umožňuje dosáhnout rozlišení až pod 0,5 nm [3]. SEM umožňuje zkoumat nejen povrch, ale i strukturu vzorku, a vytvářet 3D modely buněčných struktur, nebo provádět in-situ měření (provádění experimentů) přímo pod mikroskopem na molekulové úrovni [4]. V elektronovém mikroskopu je taky možné provádět rentgenovou disperzní mikroanalýzu, která vyhodnocuje prvkové složení zkoumaného materiálu.

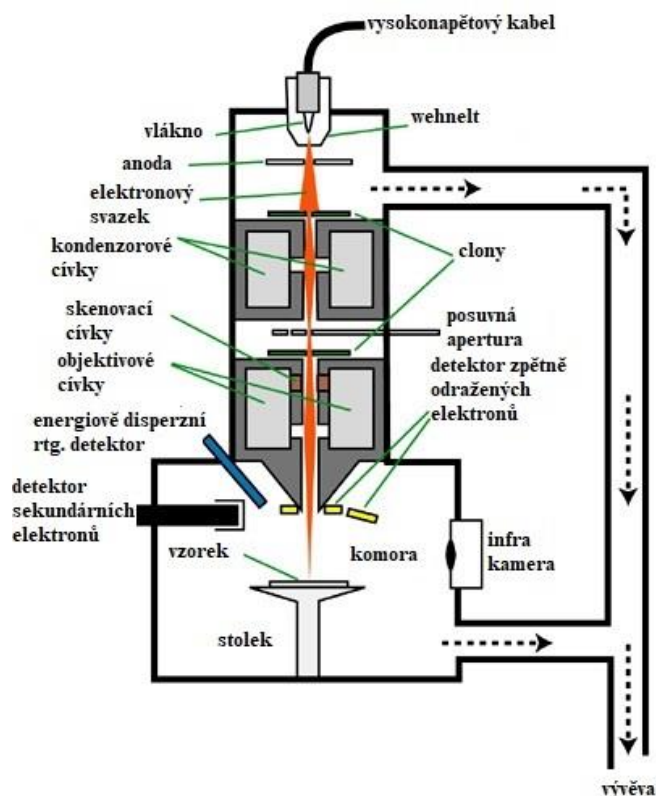
V poslední době je pozornost věnována vývoji v oblasti Li-S baterií, kde se soustředí na snahu stabilizovat kapacitu této baterie. Z tohoto důvodu jsou sírové elektrody zapouzdřeny do vodivých uhlíkových nebo polymerních struktur. [5] Za použití elektronového mikroskopu vybaveným energiově disperzním spektroskopem je tak možno sledovat nejen struktury, ale i prvkové poměry v elektrodách, které hrají důležitou roli v kvalitě a kapacitě této baterie.



# 1 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP

Rastrovací elektronový mikroskop (z angl. Scanning electron microscope – SEM) se skládá z tubusu obsahující soustavu elektromagnetických čoček ve formě toroidních cívek či elektrostatických čoček. Na vrcholu tubusu je umístěn zdroj emitující elektrony, které jsou ve formě svazku vedeny skrze soustavu čoček. Na konci je tubus vyveden do komory, kde je umístěn vzorek a detekční systémy (viz. Obr. 1.1).

Z katody umístěné na záporném potenciálu se termoemisí nebo autoemisí, resp. Shottkyho efektem uvolňují elektrony, které jsou urychlovány směrem k anodě, jenž je na zemním potenciálu. Tzv. wehnelt slouží pro filtraci elektronů, které se pohybují po optické ose. Svazek PE prochází soustavou kondenzorových čoček, které nastavují velikost proudu svazku primárních elektronů dopadající na vzorek. Na optické ose se rovněž nacházejí clony sloužící k minimalizaci optických vad elektromagnetických čoček. Na konci tubusu prochází svazek objektivem skládající se z objektivové cívky ostřicí svazek, rastrovací cívky, která rastruje elektronový svazek po povrchu vzorku, a stigmátorů umožňujících korekci astigmatické vady. Obraz vzniká postupně detekcí signálů vznikajících po dopadu svazku primárních elektronů na povrch vzorku. [6]



Obr. 1.1 Zjednodušené schéma rastrovacího elektronového mikroskopu (převzato z [7])

## 1.1 Zdroje primárních elektronů

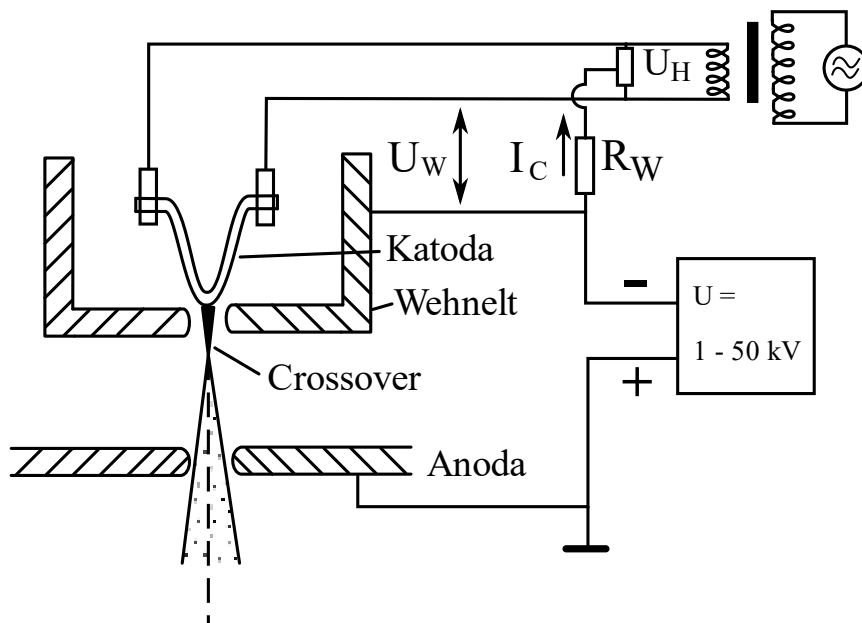
Pro svou funkci musí každý elektronový mikroskop disponovat zdrojem elektronů. Elektrony se emitují ze záporné katody a jsou urychlovány k uzemněné anodě, čímž získají pohybovou energii rovnající se potenciálovému rozdílu katody a anody [8]. Podle způsobu emise elektronů a typu katody se rozlišují na zdroje termoemisní, autoemisní a schottkyho (viz. Tab. 1.1).

### 1.1.1 Termoemisní zdroj

Termoemisní zdroje elektronů se dělí na přímožhavené a nepřímžhavené, kdy přímožhaveným termoemisním zdrojem je wolframové vlákno a nepřímžhaveným nejčastěji krystal  $\text{LaB}_6$  popř.  $\text{CeB}_6$ . [9] Základním rozdílem mezi nepřímžhaveným a přímožhaveným zdrojem je princip jejich ohřevu. U přímožhaveného zdroje je wolframové vlákno přímo žhaveno průchozím stejnosměrným proudem. Krystal nepřímžhaveného zdroje je zahříván topným tělesem, kterým stejnosměrný proud prochází. [9] Vysokým průchozím elektrickým proudem je zdroj zahříván na vysokou teplotu (wolframové vlákno cca 2700 K [10] a  $\text{LaB}_6$  1400–2000 K [9]) a elektrony získají dostatečnou energii převyšující výstupní práci a opustí povrch materiálu. Z vlákna či krystalu se tak stává katoda emitující tzv. primární elektrony (PE), pod níž je umístěna anoda (viz. Obr. 1.2). Průletem od záporné katody k uzemněné anodě získávají elektrony kinetickou energii rovnající se rozdílu jejich elektrických potenciálů. Životnost katody je ovlivněna nastavenou hustotou emisního proudu a velikostí dosaženého vakua [10]. Výstupní práci elektronů lze vypočítat ze vzorce: [11]

$$E = E_W - E_f, \quad (1.1)$$

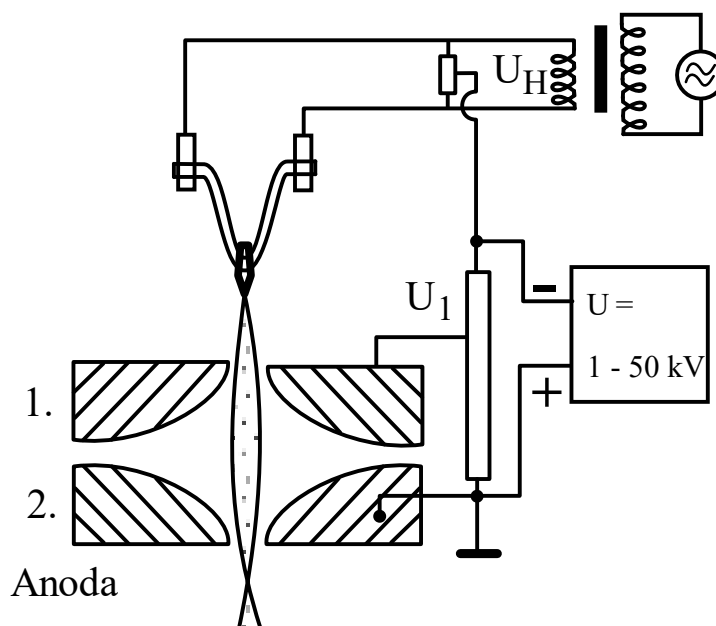
kde  $E$  je celková energie potřebná k uvolnění elektronu z nejnižší energetické hladiny,  $E_f$  je energie Fermiho hladiny materiálu a  $E_W$  je výstupní práce potřebná k přeskoku mezi hladinami. [11]



Obr. 1.2 Principiální schéma katody skládající se z termoemisního zdroje elektronů, Wehneltova válce a anody (převzato z [9])

### 1.1.2 Autoemisní zdroj

Autoemisní zdroj se skládá z velmi tenkého wolframového hrotu umístěného v silném elektrickém poli, kde dochází k extrakci elektronů. (viz. Obr. 1.3). [8]. Protože může k autoemisi docházet i při pokojové teplotě, používá se pro tento zdroj i termín „studená katoda“. V praxi se ale často autoemisní katody zahřívají až na teploty 1000–1500 K, aby se eliminovala adsorpce plynů na hrot. V důsledku malé plochy, ze které jsou elektrony vytrhávány je docíleno většího rozlišení než v případě termoemisního zdroje [10].

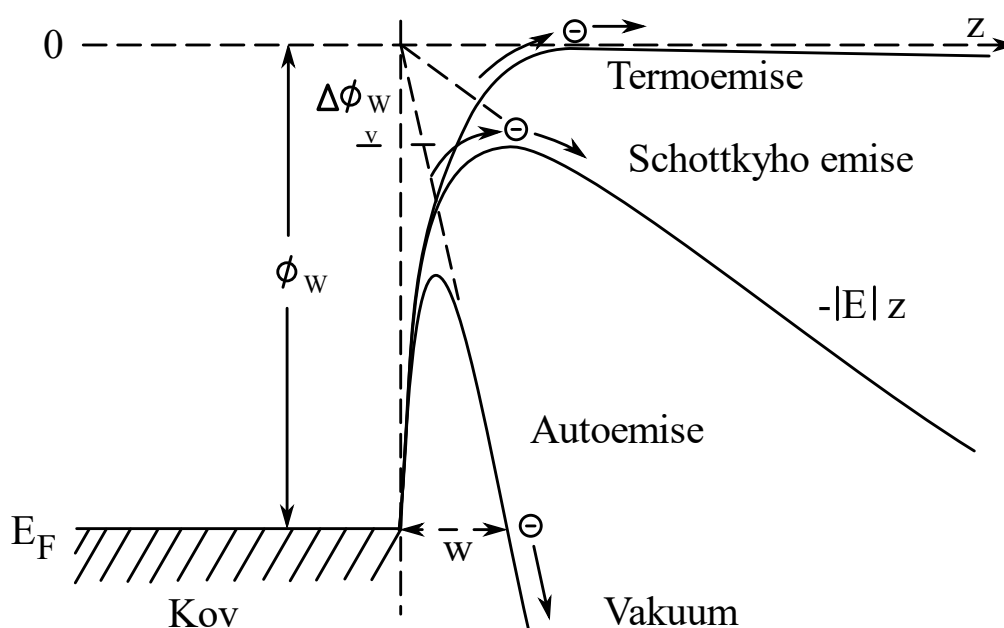


Obr. 1.3 Autoemisní zdroj elektronů Butlerova typu (převzato z [9])

Nevýhodou autoemisního zdroje je především složitost konstrukce, protože je potřeba docílit ultravysokého vakua ( $p < 10^{-8}$  Pa), dále relativně malé proudy PE, což způsobuje problémy např. u EDS analýzy, a udržování katody neustále v chodu, jelikož při vypnutí dochází k poškození hrotu. [9] Z toho důvodu není využití autoemisního zdroje tak široce rozšířeno jako v případě Schottkyho zdroje. [10]

### 1.1.3 Schottkyho zdroj

Jedná se kombinaci autoemisního a termoemisního zdroje, kde katodu tvoří tenký wolframový hrot pokrytý vrstvou oxidu zirkoničitého ( $ZrO_2$ ). Hrot je umístěn v elektrickém poli, které není ale tak silné jako u autoemisního zdroje. Žhavicím proudem je hrot vyhříván na teplotu 1800 K a za současného působení teploty a el. pole elektrony tunelují z W přes  $ZrO_2$  do vakua. [12]



Obr. 1.4 Potenciální bariéra ( $\Phi_W$ ) na rozhraní kov – vakuum a pokles potenciálové energie  $V(z)$  se vzrůstajícím externím elektrickým polem  $E$  pro termoemisní, autoemisní a Schottkyho emisi (převzato z [9])

### 1.1.4 Porovnání zdrojů

Tab. 1.1 Porovnání zdrojů rastrovacího elektronového mikroskopu [13] [10]

Zdroj elektronů	Wolframové vlákno	LaB <sub>6</sub>	Autoemise (wolframová)	Schottkyho zdroj
Velikost zdroje [μm]	30–100	5–50	<0,01	0,8
Vyžadované vakuum [Pa]	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>
Světelnost [A/cm <sup>2</sup> .sr]	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup>
Stabilita zdroje ΔE [eV]	1–3	0,5 – 2	0,2 – 0,4	0,3 – 1
Cena [€]	13	353	5 300	3 000
Doba života [hod]	100	1 000	> 5 000	> 1 000

Světelnost v elektronové optice neuvádí pouze velikost proud svazku, ale také velikost osvětlené plochy a úhel rozptylu elektronů ve svazku. Světelnost je definována jako proud svazku na plochu a úhel. [10]

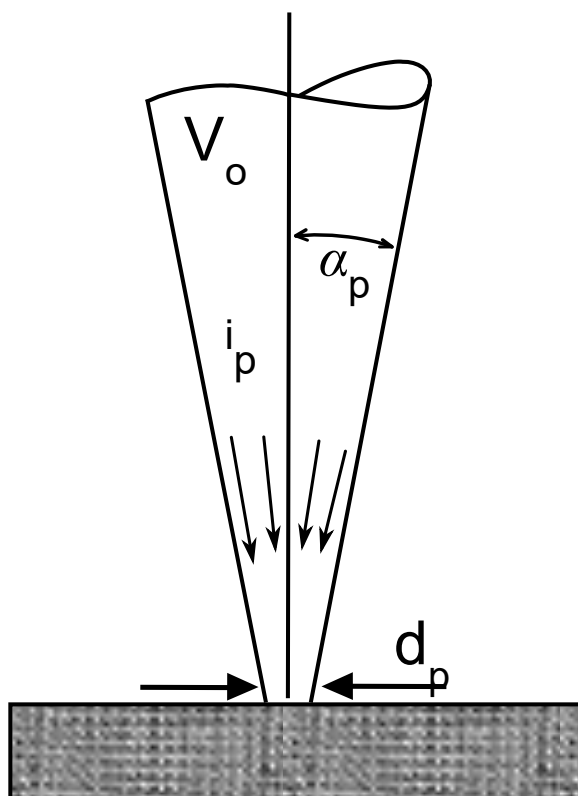
## 1.2 Čočky v elektronové optice

Největší a nejsilnější čočky využívané v elektronové optice jsou tzv. elektromagnetické čočky. Ty se skládají ze speciální cívky toroidního tvaru, které vytváří magnetické pole, umístěné po obvodu tubusu. Při průchodu elektronového svazku skrze oblast, kde působí dvě magnetická pole proti sobě, dochází vlivem Lorentzovy síly [8] k vychýlení svazku a jeho následného pohybu po spirále a přibližování se k optické ose. Místo, v němž dochází k protnutí elektronů s osou, je nazýváno ohnisko. [10]

Další možností je využití elektrostatické čočky využívající odpuzivé síly záporného elektrického pole pro ostření elektronového svazku. [14] Nejjednodušší elektrostatická čočka se skládá z kruhové vodivé elektrody (kotouče nebo trubice) připojené k negativnímu potenciálu a obsahující kruhový otvor, který je umístěn kolem osy optiky. Elektron, který prochází osou svazku, je odpuzován rovnoměrně ze všech bodů na elektrodě, pokud se však elektron vychýlí z optické osy, je odpuzován negativním nábojem desky, která je nejbližší, a proto je elektron odkloněn zpět k ose, čímž dojde k zaostření svazku. [14]

### 1.3 Zobrazovací režim SEM

Elektromagnetické či elektrostatické čočky umožňují nastavovat hodnoty elektronového svazku. Obraz vytvořený z detekovaných signálů, které vznikají po dopadu elektronů na vzorek, může poskytnout velké množství informací o vzorku, přičemž každá informace je závislá na nastavení hodnot elektronového svazku. [10] Limitní ostrost a viditelnost obrazu jsou závislé na čtyřech parametrech: velikost elektronové stopy  $d_p$ , proud elektronové stopy  $i_p$ , prostorový úhel stopy od osy svazku  $\alpha_p$  a urychlovacím napětím  $V_0$ , které já dáno rozdílem elektrického potenciálu mezi anodou a katodou zdroje (viz. Obr. 1.5). [10]

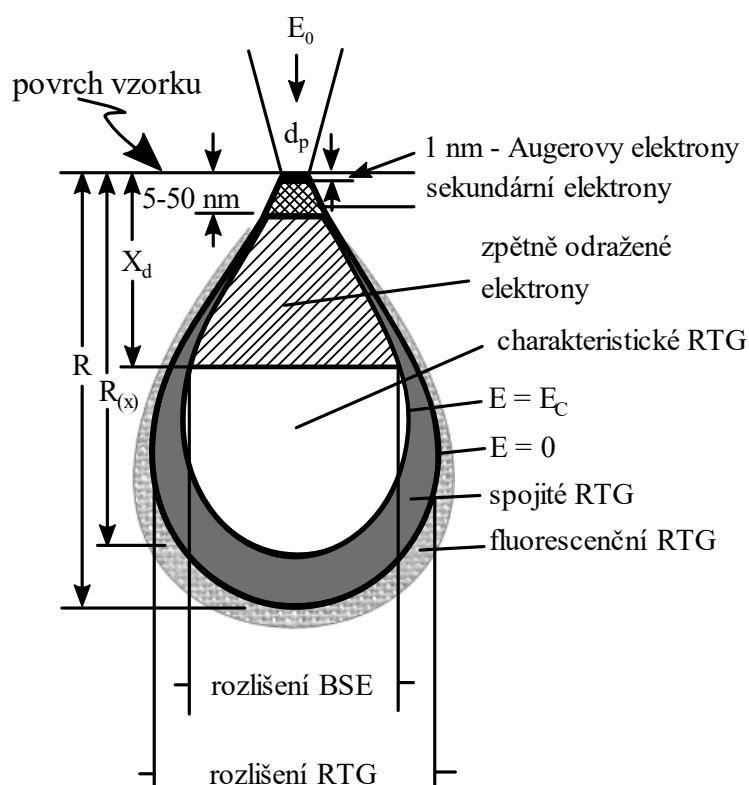


Obr. 1.5 Čtyři základní parametry elektronového svazku ovlivňující kvalitu obrazu: velikost elektronové stopy  $d_p$ , proud elektronové stopy  $i_p$ , prostorový úhel stopy od osy svazku  $\alpha_p$  a urychlovací napětí  $V_0$  (převzato z [10])

Při změně výše uvedených parametrů vzniklý obraz podává jiné informace o vzorku a z toho důvodu vznikly různé módy pro tvoření obrazu vzorku. [10] V ideálním případě by bylo sledovat obraz pomocí všech módů naráz, což není možné, protože každý mód má odlišné nastavení čtyř výše uvedených parametrů.

## 2 INTERAKCE PRIMÁRNÍCH ELEKTRONŮ SE VZORKEM

Po dopadu svazku primárních elektronů na povrch vzorku dochází k jejich pružnému a nepružnému rozptylu. K pružnému rozptylu dochází při interakci primárního elektronu s elektrostatickým polem jádra atomu a působením Coulombovské síly [1] je elektron vychýlen ze své dráhy letu bez významnějších ztrát své kinetické energie. Pravděpodobnost pružného rozptylu se zvyšuje se snižující se energií primárních elektronů a se zvyšujícím se protonovým číslem vzorku [10]. Pokud však při interakci primárního elektronu s elektronovým obalem nebo jádrem atomu dojde k výrazné ztrátě kinetické energie, je tento jev nazýván nepružným rozptylem [10].



Obr. 2.1 Velikost excitovaného objemu pro signály při dopadu svazku primárních elektronů  
(převzato z [15])

Obr. 2.1 zobrazuje veľkosť excitovaného objemu pre signály vzniklé po dopadu primárnych elektrónov a ich nepružnom rozptyle s atómami vzorky. Dolet primárnych elektrónov v látke lze spočítať pomocou vzorců:

$$R = 10 \cdot E^{1,43} \left[ \frac{\mu g}{cm^2} \right] \quad (2.1)$$

Kde  $R$  je dolet primárních elektronů v látce a  $E$  je energie svazku primárních elektronů v  $keV$ . [3]

Hloubka vniku primárních elektronů pro konkrétní materiál lze vypočítat pomocí vzorce:

$$h = \frac{R}{\rho} [cm] \quad (2.2)$$

Kde  $h$  je hloubka vniku v  $cm$  a  $\rho$  je hustota materiálu v  $\mu g/cm^3$ . [3]

Hloubka vniku primárních elektronů je tak silně závislá na energii dopadajících elektronů a na atomovém čísle (hustotě) vzorku a dosahuje řádově desetin až jednotek  $\mu m$ . [16]

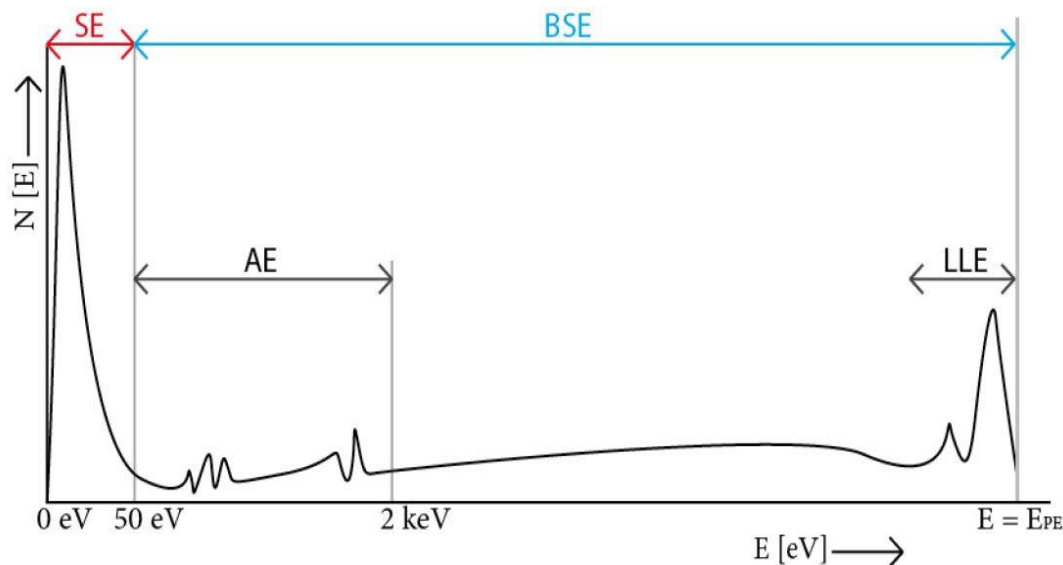
## 2.1 Sekundární elektrony

Při nepružném rozptylu primárního elektronu s vnějším elektronovým obalem atomu zkoumaného vzorku může dojít k vyrazení elektronu. Takto vyražený elektron se nazývá sekundárním elektronem (secondary electron SE) [10]. Jedná se o elektron s velmi nízkou kinetickou energií (3-5 eV max. až 50 eV; viz. Obr. 2.2). Z uvedeného důvodu mohou povrch vzorku opustit pouze SE vznikající v hloubce 3-5 nm pro kovy a až 50 nm pro nevodivé materiály [17]. Protože sekundární elektrony opouští vzorek pouze z atomů na povrchu vzorku, jedná se o signál obsahující informaci především o topografii zkoumaného objektu. [10]

## 2.2 Zpětně odražené elektrony

Primární elektrony ze svazku, které pronikly do vzorku a v rámci rozptylu změnilly dráhu svého letu o více než  $90^\circ$  a opět vzorek opustily jsou nazývány jako zpětně odražené elektrony (backscattered electron BSE) [10]. Energie BSE se pohybuje od 50 eV, ale většina dosahuje 65–85 % energie primárního svazku (viz. Obr. 2.2). Zpětně odražené elektrony, které pronikly do malé hloubky vzorku a zachovaly si tak větší podíl své původní kinetické energie (nad 50 %), jsou nazývány jako nízkoztrátové neboli BSE typu I (LLE, viz. Obr. 2.2). Pokud primární elektrony pronikají do větší hloubky, vlivem většího počtu srážek s atomy ztrácí větší část své kinetické energie, po opuštění vzorku jsou označovány jako BSE typ II [3]. Vzorky s vyšším protonovým číslem mají obecně vyšší podíl BSE typu I. [3] Detekcí BSE lze získat materiálový kontrast vzorku, protože prvky s vyšším protonovým číslem budou mít ve výsledném obraze vyšší kontrast než prvky s nižším protonovým číslem. [10]





Obr. 2.2 Energiové rozložení signálních elektronů (převzato z [3])

## 2.3 Rentgenové záření

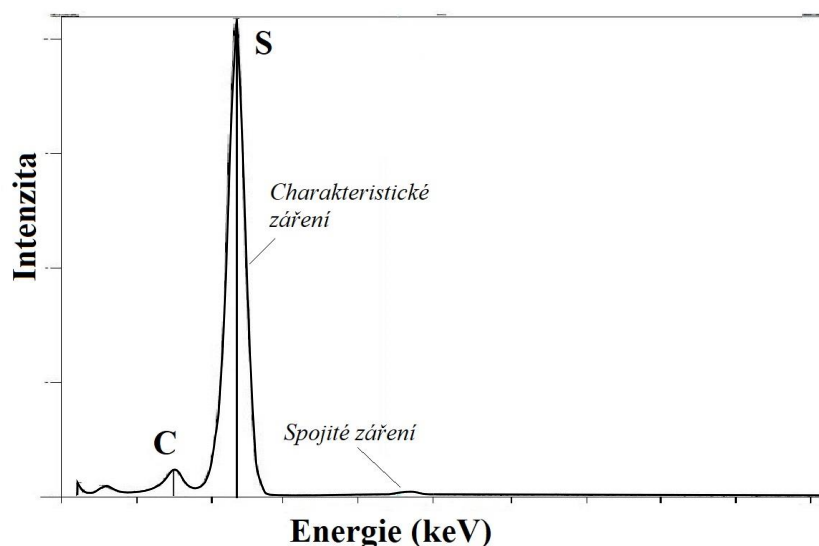
Rentgenové záření (RTG) vzniká v důsledku nepružných srážek urychlených primárních elektronů s atomy vzorku. Rozděluje se na rtg. záření spojité a charakteristické.

### 2.3.1 Spojité rentgenové záření

Při nepružném rozptylu urychleného PE s jádrem atomu dochází vlivem přitažlivých sil jádra a elektronu ke zbrzdění elektronu a ztrátě části jeho kinetické energie. Aby byl zachován zákon o zachování energie, je rozdíl kinetické energie elektronu vyzářen v podobě kvanta RTG, jehož energie se vypočítá ze vzorce: [10]

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}, \quad (2.3)$$

kde  $\Delta E$  je ztráta energie urychleného elektronu a zároveň energie vyzářeného rtg. kvanta v eV,  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla ve vakuu a  $\lambda$  je vlnová délka vzniklého rtg. záření v m. Vzniklé záření má spojitý charakter (viz. Obr. 2.3) a je označováno jako spojitý rtg. záření (v některých literaturách označováno i jako brzdné záření). [10]



Obr. 2.3 Příklad rtg. spektra pro čistou síru

Protože interakce elektronů s atomy vzorku jsou zcela náhodné, může elektron v jednu chvíli ztratit libovolnou část své kinetické energie. Vyzářené kvantum nemůže však přesáhnout energii primárního elektronu. Tím pádem energie spojitého záření může dosáhnout maximálně hodnoty energie urychleného primárního elektronu  $E_0$ . [10]

Pro popis charakteru rtg. záření je využívána jeho energie nebo vlnové délka. Vztah mezi těmito dvěma hodnotami lze vyjádřit rovnicí: [1] [10]

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.4)$$

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad (2.5)$$

$$\lambda = \frac{1,2398}{E} \text{ nm} , \quad (2.6)$$

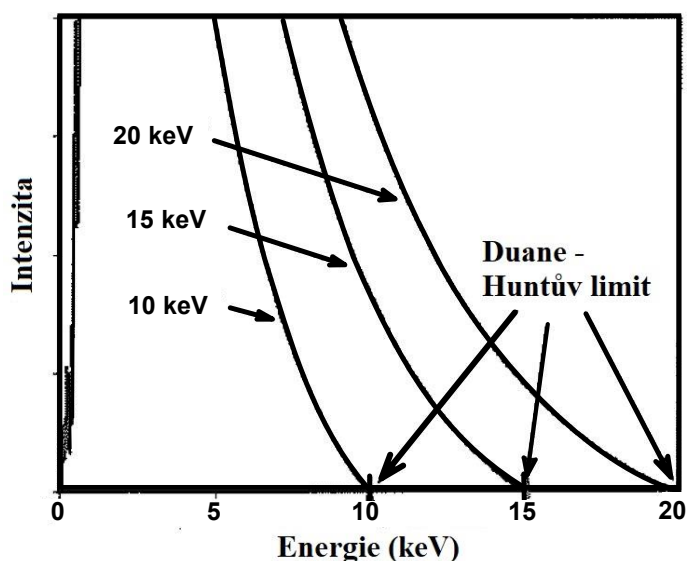
kde  $\lambda$  je vlnová délka rtg. záření v  $\text{nm}$ ,  $h$  Planckova konstanta,  $c$  rychlost světla ve vakuu a  $E$  energie rentgenového záření v  $\text{keV}$ .

Rovnice 2.4 popisuje vztah mezi energií fotonu rtg. záření a jeho vlnovou délkou [1]. Po úpravě této rovnice vzniká rovnice 2.5, a protože jsou  $h$  i  $c$  konstanty, je vztah mezi vlnovou délkou a energií fotonu dán konstantou (viz. rovnice 2.6). Energie je tak závislá na konstantě a vlnové délce, z čehož plyne, že pro maximální dosažitelnou energii odpovídá nejkratší vlnová délka  $\lambda_{\min}$  (nebo také  $\lambda_{\text{SWL}}$ ). Limit pro nejkratší vlnovou délku se nazývá Duane-Huntův limit (viz. Obr. 2.4), který je definován jako hranice, kde spojitě záření ve spektru klesne na nulu. [10]

Intenzita spojitého rtg. záření pro všechny vlnové délky se vyjadřuje rovnicí: [10]

$$I_{cm} \approx i_p \bar{Z} \frac{E_0 - E_v}{E_v}, \quad (2.7)$$

kde  $I_{cm}$  je intenzita rtg. spojitého záření,  $i_p$  velikost proudu primárních elektronů,  $\bar{Z}$  průměrné atomové číslo,  $E_0$  energie svazku primárních elektronů a  $E_v$  je energie kvanta spojitého záření v daném bodě spektra.



Obr. 2.4 Duane-Hunt limit pro simulované spektrum uhlíku (převzato z [10])

Spojité rtg. záření v rámci rentgenové spektroskopie představuje nežádoucí šum, který tvoří pozadí, na něž je superponované čárové spektrum charakteristického rtg. záření. Čím vyšší je intenzita spojitého rtg. záření, tím je pravděpodobnější, že část čárového spektra s nízkou intenzitou může být vyhodnocena jako součást šumu a dochází tak k chybám v měření. Z toho důvodu je vždy snaha spojité záření potlačit.

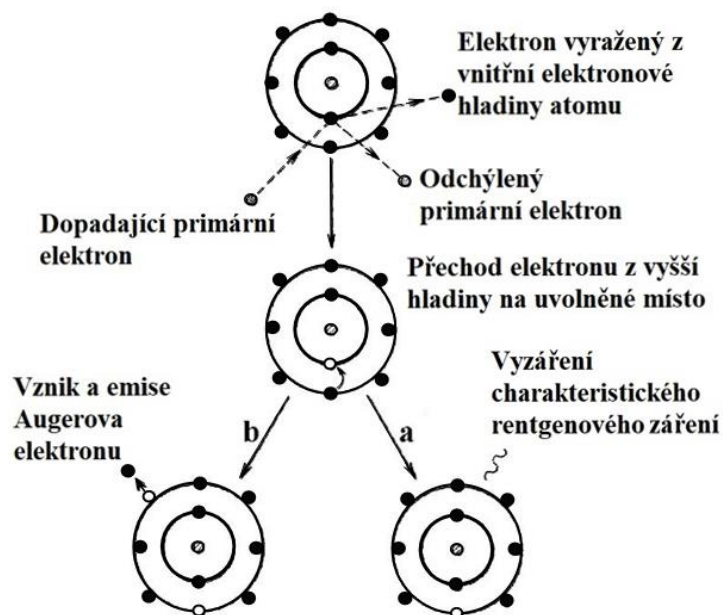
### 2.3.2 Charakteristické rentgenové záření

Během nepružné srážky primárního elektronu s elektronovým obalem atomu může docházet k vyražení elektronu na vnitřní hladině elektronového obalu (K, L nebo M) a dochází tak k ionizaci atomu a emisi sekundárního elektronu. Na místě emitovaného sekundárního elektronu vzniká vakance a atom se dostává do vyššího energetického stavu. Následuje relaxace, kdy atom přechází z vyššího stavu do stavu základního, tj. elektrony z vyšší energetické hladiny samovolně přechází na nižší hladinu a zaplní vzniklou vakanci. Při relaxaci dochází k uvolnění energie rovnající se energetickému rozdílu mezi hladinami elektronového obalu atomu (viz. rovnice 2.8). Uvolněná energie se buď vyzáří ve formě charakteristického rtg. záření (Obr. 2.5 a), anebo je předána elektronu ve valenční vrstvě a ten je vyzářen v podobě Augerova elektronu (Obr. 2.5 b). Charakteristické rtg. záření je zaznamenáno jako pulz a ve výsledném spektru je ve tvaru čárového spektra (peak, viz. Obr. 2.3). Protože je vazební energie elektronu pro každý prvek jiná (jiné obsazení a počet elektronových hladin) je i výsledný peak charakteristický pro daný prvek. Odtud název charakteristické rtg. záření [16]. Energii kvanta vyzářeného charakteristického rtg. záření lze stanovit ze vzorce: [16]

$$\Delta E = E_V - E_H = h \cdot \frac{c}{\lambda}, \quad (2.8)$$

kde  $E_V$  je energie elektronu na vnitřní hladině,  $E_H$  je energie elektronu na vyšší hladině, který přechází na nižší vnitřní hladinu,  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  rychlost světla ve vakuu a  $\lambda$  je vlnová délka vyzářeného kvanta charakteristického rtg. záření. [16]

Energie  $E$  a vlnová délka  $\lambda$  charakteristického rtg. záření jsou spolu vázány pouze konstantou (viz rovnice 2.5), tím lze metodu měřící charakteristické rtg. záření rozdělit na vlnově disperzní (VD) a energiově disperzní (ED). [16]



Obr. 2.5 Vznik charakteristického rtg. záření (převzato z [16])

### 3 RENTGENOVÁ SPEKTRÁLNÍ MIKROANALÝZA

Rentgenová spektrální mikroanalýza je nedestruktivní mikroanalytická metoda umožňující stanovit chemické (prvkové) složení v mikroobjemech pevných látek na fyzikálním principu [16]. Tento princip spočívá v analýze charakteristického rtg. záření prvků, které je vybuzeáno v tenké povrchové vrstvě vzorku pevné látky dopadem svazku PE [16]. Jednotlivé fotony rtg. záření dopadají na senzor, který je při detekování počítá (county). Součet těchto countů následně odpovídá intenzitě záření. [10]

Detekovaná intenzita záření je posléze detekčním systémem převáděna na elektrický signál. Tímto způsobem je z analyzovaného bodu vzorku mnohokanálovým analyzátozem vytvořeno rentgenové spektrum (spojité a na něj superponované charakteristické). Toto spektrum lze kvalitativně i kvantitativně zpracovat počítačem, tj. vyhodnotit, které prvky jsou v analyzovaném bodě přítomny a v jakém množství. [16]

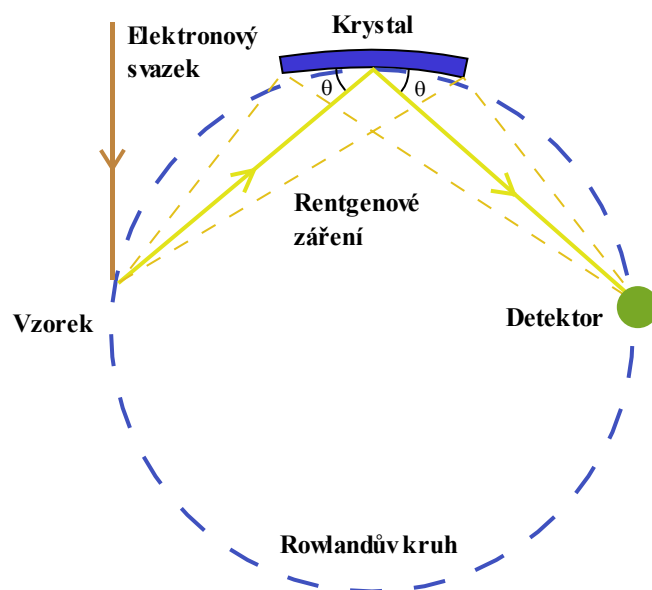
#### 3.1 Vlnově disperzní spektroskop

Vlnově disperzní spektroskop (wavelength dispersive spectroscopy – WDS) využívá k detekci charakteristického rtg. záření odrazu podle jeho vlnové délky. Od vzorku se šíří rtg. záření o různých vlnových délkách. To se při dopadu na krystal (viz. Obr. 3.1) odráží od jednotlivých meziatomových rovin na senzor podle tzv. Braggova zákona: [10]

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

kde  $n$  je řád interference v celých číslech,  $\lambda$  je vlnová délka elektromagnetického záření,  $d$  je vzdálenost meziatomových rovin krystalu a  $\theta$  je úhel, pod kterým rtg. záření dopadá. [10]

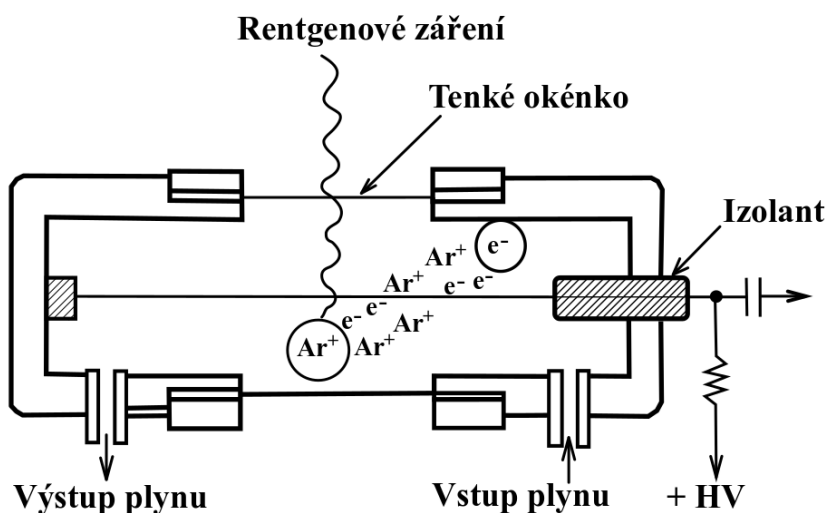
Z rovnice 3.1. lze odvodit, že úhel odrazu je závislý jak na vzdálenosti meziatomových hladin, tak i na vlnové délce záření. Protože se každá vlnová délka odráží pod jiným úhlem, musí se detektor, který snímá rtg. záření, pohybovat po tzv. Rowlandově kruhu (viz Obr. 3.1). Každá vlnová délka je tak detekovaná zvlášť a zvlášť je také vyhodnocována. Čím menší je krok detektoru, tím je detekce přesnější. Nevýhoda ovšem je, že měření trvá velmi dlouhou dobu (v řádech hodin). [10]



Obr. 3.1 Princip WDS analýzy (převzato z [18])

WDS detektor se skládá z čítače plněného plynem (nejčastěji s označením P10, který je tvořen z 90 % argonem a 10 % metanem) [19] s výborným dynamickým rozsahem pokrývajícím široké spektrum a vysokou sběrací efektivitou (0 – 50 000 countů za sekundu a i vyšší) [10]. Na vrchní straně čítače je tenké okno a uvnitř tenký drátek (nejčastěji wolfram), na kterém je držen potenciál 1 až 3 kV (viz Obr. 3.2). Drátek vede do izolantu, na kterém je měřen úbytek napětí.

Foton rtg. záření emitovaný ze vzorku nejprve projde skrze tenké okýnko do čítače a je absorbován atomem plynu. To způsobí, že se z atomu uvolní fotoelektron, který následně ztrácí svou energii ionizací ostatních atomů plynu a vytváří tak kladné ionty plynu a volné elektrony. Volné elektrony jsou přitahovány k tenkému drátku, čímž je vyvolán impuls, který je zesílen, převeden na standardní velikost pulsu jednokanálovým analyzátozem (single-channel analyzer) a následně zaznamenán. [10]



Obr. 3.2 Schématické uspořádání plynem plněného poměrného sčítače (převzato z [10])

## 3.2 Energiově disperzní spektroskop

Energiově disperzní spektroskop (energy dispersive spectroscopy – EDS) využívá speciální senzor, který při kontinuálním dopadu rtg. záření na aktivní plochu generuje elektrické pulzy, ze kterých je následně sestaveno spektrum prvků. Samotný detektor se nachází uvnitř komory mikroskopu a skládá se z kolimátoru, elektronové pasti, okénka, senzoru (krystalu), FET tranzistoru a chladiče detektoru (viz. Obr. 3.3). [20]

Kolimátor určuje velikost apertury, kterou rtg. záření prochází až k senzoru. Tím je zajištěno, že je detekováno jen rtg. záření excitované z dané oblasti elektronovým svazkem a zbylé rtg. záření není v analýze zahrnuto. [20]

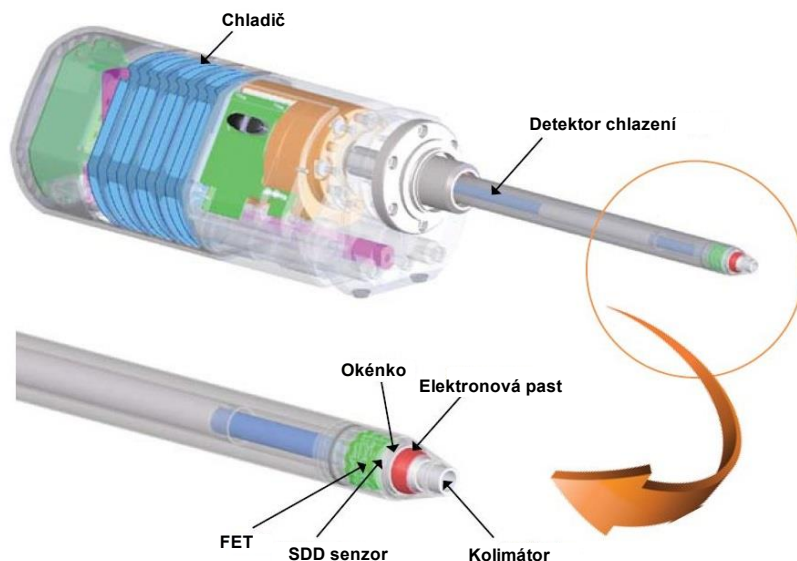
Elektronová past slouží k zachytávání elektronů, které by při dopadu na senzor způsobovaly vznik šumu a také by senzor zahlcovaly, takže by analýza nebyla dostatečně přesná. Zároveň by mohlo při průchodu elektronů sklíčkem docházet k jeho poškození. Past je tvořena permanentním magnetem, který je dostatečně silný, aby odpudil všechny příchozí elektrony. Tato součást detektoru je vyžadována hlavně u detektorů s tenkými polymerními sklíčky. Například beryliové sklíčko je schopno efektivně absorbovat elektrony o energii nižší než 20 keV. [20]

Okénko představuje bariéru pro vakuum uvnitř detektoru, které je drženo na co nejvyšší úrovni pro rtg. záření o nízké energii. Pro okénko se nejčastěji používají dva základní materiály. Prvním je beryllium (Be), jedná se o robustní materiál, který ovšem absorbuje rtg. záření o nízké energii, takže je mnohdy detekovat pouze prvky s vyšší elektronegativitou než právě beryllium. Další možností jsou sklíčka na polymerní bázi, které jsou tenčí než klasické beryliové sklíčko, a propouští tak rtg. záření o nižších energiích (např. až 100 eV). Ačkoliv jsou sklíčka na polymerní bázi méně robustní než sklíčka z beryllia, jsou schopny udržet tlak mezi vakuem v detektoru a vyventilovanou komorou mikroskopu. Také díky možnostem detekovat lehčí prvky nahradily beryliová sklíčka. [20]

Senzor představuje nejdůležitější část detektoru. Jedná se o polovodičové zařízení, které převádí rtg. záření na elektrický náboj o odpovídající energii. Tradičně se využívají dva základní typy senzorů a to je Si(Li<sup>+</sup>) detektor a SDD detektor. [20]

FET (The Field Effect Transistor) je přímo spojen se senzorem a jedná se o první stupeň převodu amplifikačního procesu, které měří náboj vytvořený uvnitř krystalu a převádí ho na napěťový výstup. [20]

Chladič detektoru je umístěn na úplném konci a slouží k chlazení senzoru. Křemíkový senzor při vyšších teplotách generuje šum, a také při dopadu rtg. záření dochází k jeho ohřevu. Z toho důvodu je pro správnou funkci senzoru dosáhnout velmi nízkých teplot (pro SDD desítky stupňů pod 0 °C a pro Si(Li<sup>+</sup>) blízko teploty tekutého dusíku). [20]

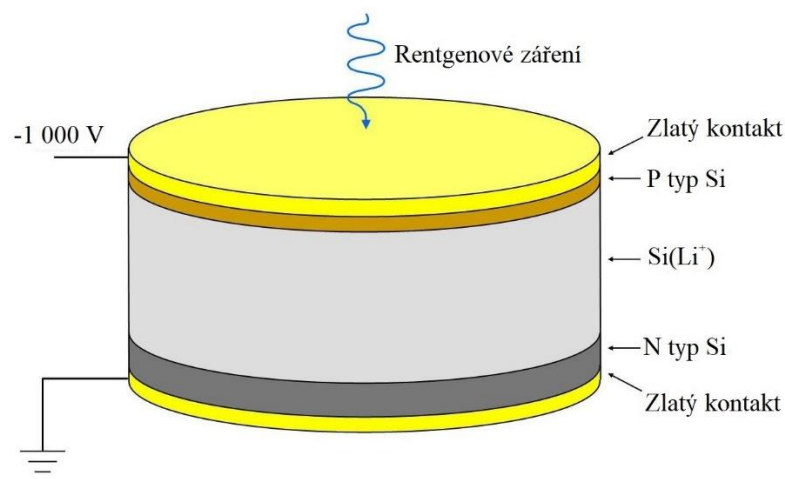


Obr. 3.3 Cutaway diagram ukazující konstrukci SDD detektoru (převzato z [20])

### 3.2.1 Detektor Si(Li<sup>+</sup>)

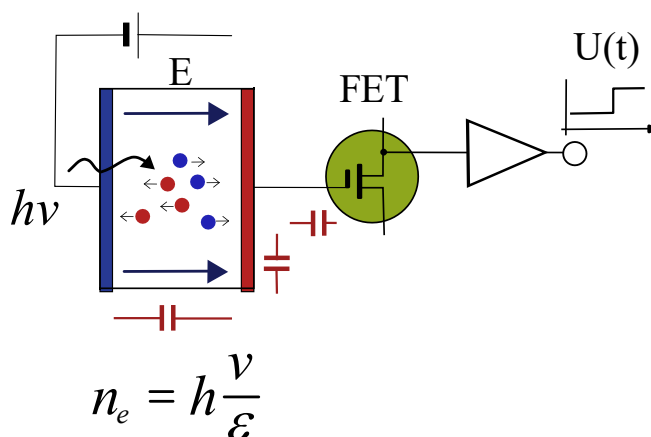
Detektor obsahuje 3–5 mm tlustý křemíkový přechod PIN diody (P-typ křemíku; I – intrinsický křemík; N – typ křemíku), kterou prochází napětí přibližně -1 kV (viz Obr. 3.4). [21] Intrinsický křemíkový krystal Si neobsahuje žádné příměsi, volné díry ani elektrony, čímž nedochází k vedení elektrického proudu. V praxi je vytvoření takového krystalu velmi složité, a proto se křemík dotuje tak, aby jeho funkce byla intrinsickému krystalu podobná. Proto je aplikační krystal zprvu dotován akceptory pro vytvoření polovodiče typu P. Následně je na povrch naneseno lithium, které vytváří polovodič typu N [10]. Tím se docílí vytvoření malého PN přechodu. Tento přechod se pak chová jako intrinsický křemík o tloušťce několika málo mikrometrů. Po přiložení záporného napětí na PN přechod dochází ke zvýšení teploty a rozšíření PN přechodu až na několik milimetrů, což způsobuje pomalé odstraňování polovodičů typu P a N. Aby k tomuto jevu nedocházelo, je potřeba detektor chladit tekutým dusíkem na teplotu cca -196 °C [22]. [10]



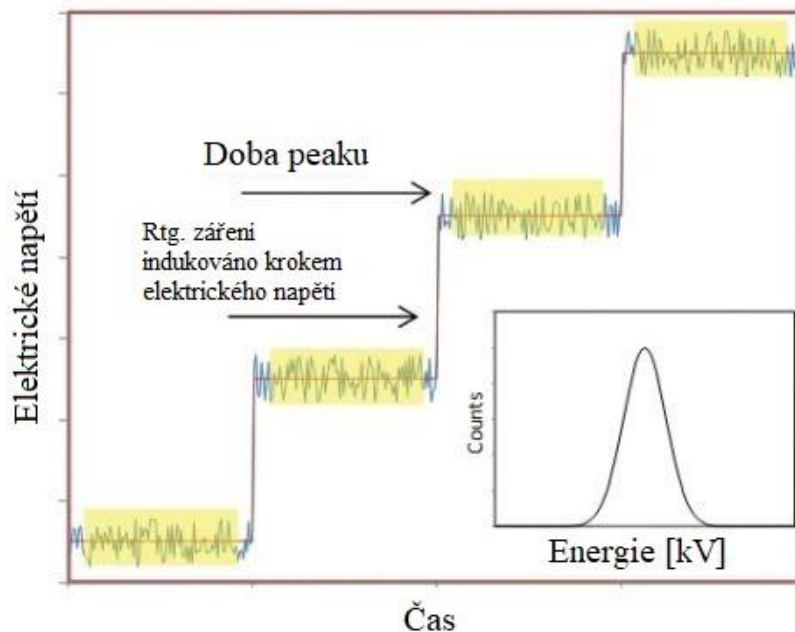


Obr. 3.4 Schématické uspořádání Si(Li<sup>+</sup>) detektoru (převzato z [21])

Princip Si(Li<sup>+</sup>) detektoru spočívá v proniknutí rtg. záření skrze tenké sklo do prostoru s Si(Li) detektorem chlazeného tekutým dusíkem. Po dopadu záření na PN přechod, narazí foton do elektronu ve valenční vrstvě atomu a předá mu svoji energii. Elektron energii fotonu absorbuje, čímž získá dostatek kinetické energie k přechodu z valenčního pásu do pásu vodivostního. V důsledku čehož je excitován z atomu a na jeho původním místě vzniká vakance. Tyto excitované elektrony sníží elektrický odpor polovodiče, což se projeví jako změna proudu protékajícího diodou a vyhodnoceno jako pulz. [10] Proto má elektrický signál tvar schodu, kde výška každého schodu odpovídá konkrétní energii fotonu. Délka schodu zase odpovídá době trvání jednoho pulzu zpracovávaného detektorem. Impuls je následně lineárně zesílen a prochází rentgenovým analyzátozem (computer x-ray analysis [10]), který vytvoří histogram a z něho je následně vyhodnoceno zastoupení prvků. [10]



Obr. 3.5 Schématické zobrazení Si(Li<sup>+</sup>) detektoru (převzato z [23])



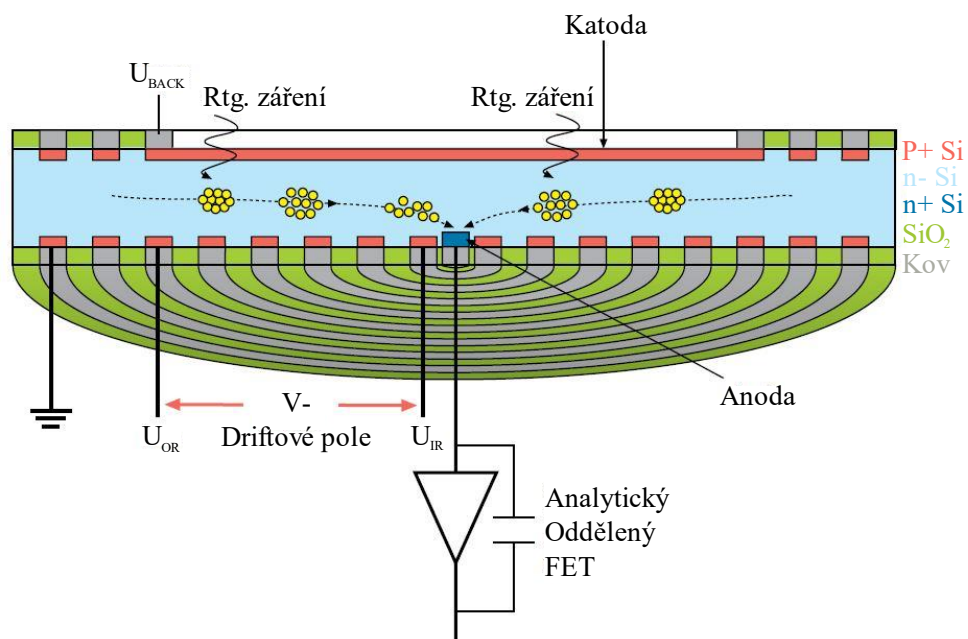
Obr. 3.6 Schodovitý elektrický signál rtg záření na EDS detektor [24]

### 3.2.2 SDD detektor

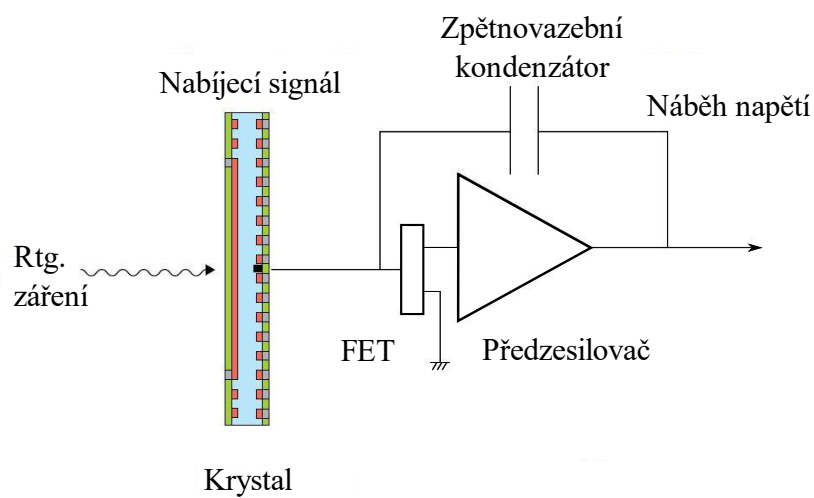
Silicon drift detector (SDD) je složen z křemíkového krystalu bez volných nosičů náboje s obrovskou aktivní plochou, která je kryta okýnkem, tvořeným nestrukturovaným mělkým implantovaným spojem poskytující homogenní citlivost na celé ploše senzoru. Na druhé straně této plochy se nachází malá kontaktní anoda obklopená řadou driftových elektrod ve tvaru prstenců (viz. Obr. 3.7). [20] [25]

Při dopadu fotonů rtg. záření na aktivní plochu dochází k detekci oblaku elektronů, jejichž energie odpovídá dopadajícímu charakteristickému záření. Tyto elektrony jsou excitovány z valenčního pásu křemíkového krystalu do pásu vodivostního a zanechávají za sebou díry, které se chovají jako pozitivní částice o stejné energii. Excitované elektrony následně driftují elektrickým polem směrem ke sběrné anodě (viz. Obr. 3.7). Elektrické pole je generováno řadou rozdílně polarizovaných driftových prstenců kolem sběrné anody. [25]

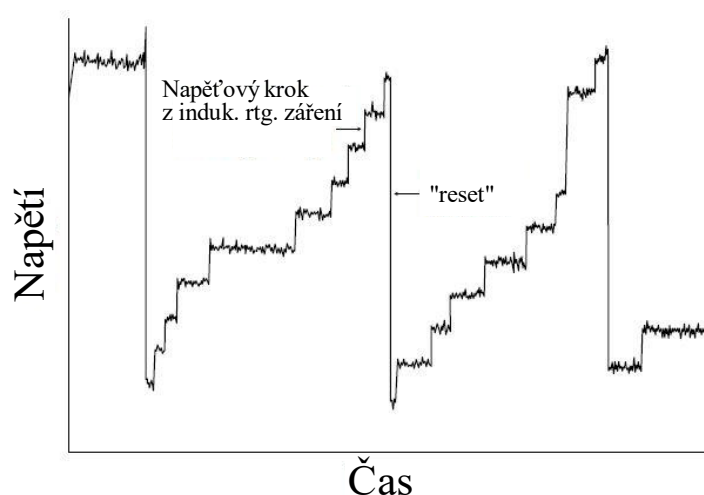
Na anodě se tak akumuluje náboj, jenž je převeden na elektrické napětí za využití FET předzesilovače (viz. Obr. 3.8). Během zesilování signálu je náboj přiváděn na zpětnovazební kondenzátor. Ten se postupně nabíjí a výstup z předzesilovače je tak ve formě zesílených ostrých schodů, které odpovídají energii jednotlivých detekovaných fotonů. Jak se kondenzátor postupně nabíjí, musí být vždy jednou za periodu vybit, aby se předešlo saturaci předzesilovače. Z toho důvodu, jakmile je kondenzátor nabit na definovanou úroveň, dojde k jeho vybití a tzv. „resetu“ (viz. Obr. 3.9). [20]



Obr. 3.7 Principiální schéma SDD (převzato z [20])



Obr. 3.8 Schématické zobrazení SDD detektoru (převzato z [20])



Obr. 3.9 Tvar digitálního signálu z předzesilovače (převzato z [20])

Výstup z předzesilovače je následně zpracováván pulzním procesorem, který počítá energii příchozího rtg. fotonu a přiřazuje mu digitální číslo. Zároveň je nutné, aby tento procesor byl schopen odstranit šum z příchozího signálu, rychle odhadovat šířku peaku a rozeznával jednotlivé signály, které jsou detekovány blízko sebe. [20]

Z toho vyplývá, že jednotlivé signály jsou vyhodnocovány procesorem s omezenou rychlostí počítání. Jakmile je procesor zahlcen velkým množstvím informací, které musí zpracovat, není schopen detekovat všechny příchozí fotony. Tomuto jevu se říká „dead time“ a je vyjádřen v procentech. Množství příchozích fotonů je možné ovlivnit proudem svazku primárních elektronů, jelikož proud je definován jako množství elektronů procházející definovaným průměrem [1]. Jakmile je snížen proud PE, vniká do vzorku méně primárních elektronů, čímž dochází ke snížení pravděpodobnosti nepružných srážek s elektrony na orbitalech atomů, a tím se snižuje množství excitovaného rtg. záření. Detekce je tak přesnější, ovšem analýza trvá déle. Proto je potřeba najít kompromis mezi rychlostí a přesností analýzy.

Jedinečnou vlastností tohoto typu detektoru je malá hodnota anodové kapacity, která je nezávislá na aktivní oblasti. Snížení kapacity má za následek snížení intenzity šumu při analýze, čímž tak odpadá nutnost detektor chladit pomocí tekutého dusíku, protože senzor tak může operovat při vyšších teplotách než  $\text{Si}(\text{Li}^+)$ . K chlazení SDD se využívá Peltierův článek, jenž chladí detektor na cca  $-20$  až  $-50$  °C [20]. Aby se plně využila malá výstupní kapacita, je přední tranzistor zesilovací elektroniky integrován na čip detektoru a připojen ke sběrací anodě krátkým kovovým proužkem.

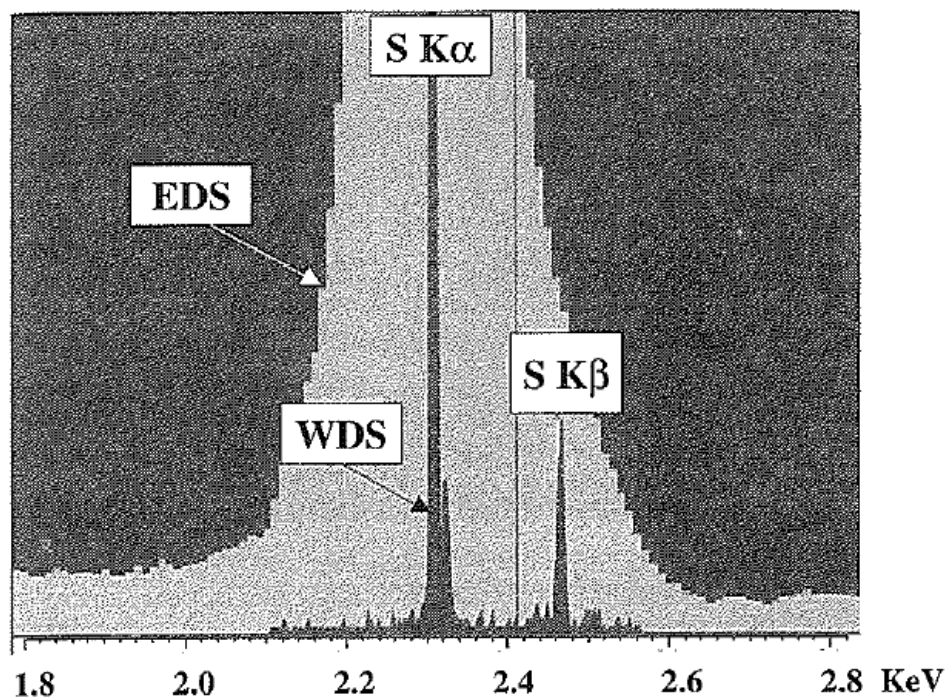
V posledních několika letech vzrostla popularita SDD a klasické  $\text{Si}(\text{Li})$  detektory přestávají stačit vzrůstajícím technickým požadavkům na rentgenovou mikroanalýzu. Proto je využití SDD detektoru čím dál tím více častější pro EDS aplikace. Nejnovější generace SDD detektorů zároveň umožňuje sbírat velké množství dat v krátkém časovém úseku při malém urychlovacím napětí za normálních podmínek rastrovacího elektronového mikroskopu. [20]

### 3.3 Porovnání EDS a WDS

V ideálním případě by detektor pro rtg. záření měl být malý, levný, snadno ovladatelný, sbírat velké množství záření emitované ze vzorku a být schopen sbírat a vyhodnocovat data rychle bez jakýkoliv ztrát. [10] Ani WDS, ani EDS nesplňují všechny výše zmíněné podmínky. Ve výsledku tak lze říci, že WDS je velmi přesný, ale zato pomalý. Naproti tomu EDS je mnohonásobně rychlejší, ale méně přesný (viz. Obr. 3.10). Z toho důvodu se nejčastěji tyto dvě metody kombinují. [10]

Tab. 3.1 Porovnání mezi typy spektrálních spektroskopů [10]

Provozní charakteristiky	WDS (krystalová difrakce)	EDS (křemík)
Spektrální rozlišení	Závislé na krystalu (5 eV)	Závislé na energii (130 eV při 5,9 keV)
Maximální počet countů	> 50 000	<4000 pro nejlepší rozlišení
Minimální efektivní velikost detektoru (nm)	~ 200	~ 5



Obr. 3.10 Porovnání EDS a WDS analýzy ve výsledném spektru [10]

## 4 NEJISTOTY MĚŘENÍ

I přes současný pokrok a vyspělé technologie, nejsou měřicí přístroje při měření 100 % přesné. Správný výsledek se vždy pohybuje v určitém tolerančním poli okolo skutečné hodnoty. Velikost tohoto tolerančního pole je závislá na mnoha faktorech jako jsou náhodné chyby, chyby přístroje, chyba obsluhy aj. Z toho důvodu je potřeba do výpočtu nejistot započítat co nejvíce proměnných. [26]

Protože je velice obtížné určit nejistotu mikroskopu a EDS detektoru, je v této práci zohledněna pouze nejistota typu A, neboli nejistota náhodných chyb. Náhodné chyby nastávají i při opakovaném měření za stejných podmínek a nelze je eliminovat ani předvídat. Určení takové chyby je možné pouze za využití statistické metody. V praxi je tak často využíváno normální rozdělení. [26]

Opakovaným nezávislým měřením provedeným za stejných podmínek je změřená veličina z důvodu výskytu náhodných chyb vždy odlišná. Jako odhad skutečné hodnoty slouží aritmetický průměr  $\bar{x}$  naměřených hodnot. [26]

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.1)$$

Kde  $x_i$  je naměřená hodnota a  $n$  je počet měření.

Odhad náhodné chyby  $i$ -tého měření lze určit jako: [26]

$$e_i = x_i - \bar{x} \quad (4.2)$$

Rozptyl naměřených hodnot lze vyjádřit směrodatnou odchylkou výběrového souboru  $s$ , anebo směrodatnou odchylkou aritmetického průměru  $s_{\bar{x}}$ . [26]

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4.3)$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n - 1)}} \quad (4.4)$$

Hodnota směrodatné odchylky udává hranici, kterou může náhodná chyba měření s určitou pravděpodobností překročit. Samotná náhodná chyba měření tak určit nelze, lze pouze zhodnotit nejistotu měření. [26]

## 5 LITHIUM-SIRNÉ BATERIE

V moderní společnosti představují pokročilé technologie pro ukládání elektrické energie čím dál tím důležitější roli, ať už se jedná o přenosná zařízení, elektrická vozidla aj. Od počátku 90. let ovládala světový trh s bateriemi lithium-iontové (LiBs) baterie s 63 % podílem na trhu. Ovšem budoucí aplikace jsou bržděny teoretickou energetickou hustotou LiBs baterií, která se pohybuje okolo 400 Wh/kg [27]. Lithium-sírné (Li-S) baterie jsou považovány za slibné kandidáty pro další generaci zařízení pro uchování elektrické energie především kvůli jejich vysoké teoretické energetické hustotě, která může dosahovat až 2600 Wh/kg, nízké ceně a šetrnosti k životnímu prostředí. [27]

V roce 2009 byla představena první recyklovatelná Li-Si baterie s nanocarbonovou/sírnou katodou, kde síra vykazuje dobré uchování elektrické energie a uhlík zajišťuje vysokou elektrickou vodivost. Z důvodu nanostruktury mesoporózní uhlíko-sírné katody bylo docíleno vysoké, udržitelné a reverzibilní kapacity, jež představovala jeden z důležitých milníků pro Li-S baterie. Ovšem jejich uvedení do praxe je stále velice náročné především kvůli mezerám v pochopení komplexních chemických reakcí a rovnováze uvnitř Li-S systému. Pro propojení teoretických výpočtů a praxe se využívá např. rtg. difrakce (XRD), infračerveného (IR) a Ramanova spektra, rtg. absorpční spektroskopie (XAS), vazební energie, nukleární magnetické rezonance (NMR), nebo energiově disperzní spektroskope (EDS). [27]

EDS umožňuje určit přítomnost základních prvků ve struktuře a jejich hmotnostní poměr. XAS se využívá na získávání informací o molekulární struktuře a velikosti elektrického náboje polysulfidů uvnitř Li-S systému. Tím je tak možno porozumět nabíjecímu/vybíjecímu mechanismu baterie. Polysulfidy se však v elektrolytu rozmísťují zcela náhodně a způsobují nestálost uvnitř směsi. Z toho důvodu je snaha získat přesné rozložení uvnitř směsi a zajistit jeho homogenní strukturu. [27]

## 6 PODMÍNKY A PŘÍPRAVA

### 6.1 Laboratorní podmínky

Jelikož je uhlík lehký prvek, který je přítomný v atmosféře, není možné ho dokonale eliminovat. Vzorky v této práci se však testují na množství uhlíku ve směsi LiS a z toho důvodu je potřeba, aby během přípravy a manipulaci se vzorky nedošlo ke kontaminaci dalším uhlíkem, které by mohlo měření ovlivnit. Z toho důvodu jsou všechny nástroje, ať už se jedná o nádoby, lžičky, podklady do mikroskopu a jiné, před i po použití umyty izopropylalkoholem a jakákoliv manipulace s nimi je prováděna v čistých nitrilových rukavicích. Je však potřeba brát potaz, že příprava se neprovádí v čistých prostorách, takže je potřeba s malou kontaminací uhlíkem počítat.

Veškerá měření byla realizována v laboratoři mikroskopických technik na ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA 3 XMU s  $\text{LaB}_6$  katodou od firmy Tescan osazeného energiově disperzním rentgenovým spektroskopem XFlash 6 | 10 od firmy Bruker. V komoře byla udržována pokojová teplota a tlak  $5 \cdot 10^{-2}$  Pa. Mikroskop byl ovládán pomocí aplikace VegaTC. Pracovní vzdálenost (vzdálenost od pólového nástavce ke vzorku) byla nastavena na 15 mm a analýzy byly prováděny při urychlovacích napětích 30 kV a 15 kV.

Výsledné spektrum rentgenové mikroanalýzy bylo vyhodnocováno v aplikaci Esprit 1.9, jenž je součástí spektroskopu XFlash 6 | 10. Pro porovnání výsledků byl ještě vybrán program DTSA II vyvíjen Mezinárodním institutem standardů a technologie (NIST) [28]

### 6.2 Čištění mikroskopu

Již v minulosti byl zaznamenán problém při rentgenové mikroanalýze vzorků, v nichž bylo detekováno větší procento uhlíku, i přestože se jednalo o čistý prvek a uhlík se zde neměl vyskytovat. Bylo tak potřeba zjistit, zdali tuto chybu nezpůsobuje znečištění komory mikroskopu a detektoru EDS. Z toho důvodu byl ve spolupráci se servisními technikami firmy Tescan vyčištěn vnitřek komory mikroskopu. Mřížky všech detektorů byly v rukavicích vydrhnuty chemickým čisticím prostředkem značky Sitol, poté byly od čisticího prostředku omyty vodou a následně vloženy do izopropylalkoholu a ponechány 30 minut v ultrazvukové čističce.





Obr. 6.1 Mřížka LVSTD detektoru před a po vyčištění

Na Obr. 6.1 je vidět, že komora i detektory byly silně znečištěny uhlíkem. Je to především z důvodu, že se v mikroskopu často zkoumají prvky obsahující uhlík, čímž dochází k jeho naprašování uvnitř zařízení. Zároveň se mikroskop nenachází v čistých prostorách. Samotné sklíčko EDS detektoru nebylo možné vyčistit kvůli jeho parametrům (šířka desítky  $\mu\text{m}$ ) a možnosti poškození. Očištění nebo výměna byla tak nerentabilní. Byl tedy vyčištěn alespoň samotný vstup do detektoru chránící sklíčko a zabraňující vstupu nežádoucích signálů.

## 6.3 Příprava vzorků

V současné době je pozornost věnována vývoji elektrochemických zdrojů elektrické energie na bázi lithium-síra, [29] ovšem síra není sama o sobě vodivá, a tak se síra zapouzdřuje uhlíkem. Znalost přesného poměru síry a uhlíku v elektrodě umožňuje sledovat změnu kapacity baterie. Pro účely této práce byly připraveny směsi obsahující čistý uhlík značky Super P [30] a čistou síru Sulfur [31]. Aby bylo možné ověřit přesnost měření, bylo připraveno 9 vzorků směsi v různých hmotnostních poměrech (viz. Tab. 6.1)

Tab. 6.1 Směsi uhlíku a síry v různých hmotnostních poměrech v procentech

Vzorek	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	8.
<i>Super P</i>	10	20	30	40	50	60	70	80	90
<i>Sufur</i>	90	80	70	60	50	40	30	20	10

Pro namíchání výše zmíněných vzorků byla použita standartní metoda, jaká se využívá při míchání směsi síra-uhlík. Jednotlivé složky směsi byly naváženy na mikrováze a vloženy do nádoby. Do směsi bylo přidáno 20 ml ethanolu, který sloužil jako míchací medium. Nádoba byla utěsněna a vložena do planetárního mikromlýnku Pulverisette 7 [32]. Míchání bylo provedeno ve třech kolech, kdy každé kolo trvalo 10 minut a mezi jednotlivými koly byla jedna minuta pauza. Po promíchání byla tekutá směs vylita na petriho misku a umístěna do sušičky při teplotě 60 °C. Seschlá směs pak byla nasypána do skleněných uzavíratelných lahvíček a připravena k měření.

## 7 MĚŘENÍ

### 7.1 Analýza podkladu

Protože směsi obsahují uhlík, bylo potřeba připravit podložku pro měření v SEM z čistého materiálu neobsahující uhlík a zároveň, aby při prvkové analýze tohoto materiálu byly peaky s nejnižší energií vzdáleny co nejvíce od peaku uhlíku. Z toho důvodu byly připraveny pláty mosazi, mědi, hliníku a křemíkový wafer. Povrch kovových plátů byl obroušen, chemicky vyčištěn a následně byly všechny podklady očištěny v izopropylalkoholu za použití ultrazvukové čističky. Následně byla provedena rentgenová spektrální mikroanalýza povrchu, aby se vyhodnotila chyba měření při detekci uhlíku. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 30 kV a hodnota deadtime se udržovala pod 9 %.

Každý podklad byl změřen desetkrát na různých místech, a z těchto deseti výsledků byl vytvořen aritmetický průměr  $\bar{x}$  podle vzorce 4.1. Následně podle vzorů 4.2 a 4.3 byla vypočtena směrodatná odchylka výběrového souboru  $s$  a směrodatná odchylka aritmetického průměru  $s_{\bar{x}}$ .

Tab. 7.1 Výsledky rentgenové mikroanalýzy zkušebních podkladů

Měď					Mosaz				
	Hmotnostní poměr [%]		Sigma 3			Hmotnostní poměr [%]		Sigma 3	
Prvek	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}$	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}$	Prvek	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}$	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}$
<b>Měď</b>	86,33	0,43	3,17	0,21	<b>Měď</b>	58,69	0,17	3,99	0,03
<b>Cín</b>	7,30	0,43	0,39	0,00	<b>Zinek</b>	35,15	0,14	2,40	0,03
<b>Uhlík</b>	6,38	0,10	1,97	0,12	<b>Uhlík</b>	5,91	0,08	3,09	0,05
Hliník					Křemík				
	Hmotnostní poměr [%]		Sigma 3			Hmotnostní poměr [%]		Sigma 3	
Prvek	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}$	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}$	Prvek	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}$	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}$
<b>Hliník</b>	86,47	0,19	8,94	0,29	<b>Křemík</b>	89,64	0,15	9,13	0,17
<b>Kyslík</b>	3,94	0,12	1,62	0,05	<b>Uhlík</b>	10,36	0,15	5,16	0,12
<b>Uhlík</b>	9,66	0,12	4,16	0,10					

Podle výsledků z Tab. 7.1 je patrné, že hodnota uhlíku se pohybuje kolem 10 % a to s malou hodnotou směrodatné odchylky. Jedná se o vysokou hodnotu uhlíku, bere-li se v úvahu, že se jedná o čisté kovy a křemíkový wafer. Nejmenší množství změřeného uhlíku bylo sice změřeno u mosazi, na druhou stranu nejmenší chyba Sigma 3 byla vyhodnocena u měděného plátu. Z toho důvodu se tento kov zvolil jako první testovací podklad pro následující měření.

## 7.2 Měření na měděném podkladu

Na měděný podklad bylo rozmístěno 5 zkušebních vzorků (viz. Tab. 7.2). Urychlovací napětí bylo nastaveno na 30 kV a zvětšení 100x. Plocha analýzy byla brána podle rozložení vzorku, aby nedošlo k analýze podkladu. Proud svazku byl nastaven tak, aby hodnota deadtime byla udržována pod 9 % a analýza trvala okolo 2 minut.

### 7.2.1 Vyhodnocení programem Esprit 1.9

První výsledky byly vyhodnoceny programem Esprit 1.9, jedná se o vyhodnocovací program pro detektor XFlash 6 | 10 od firmy Bruker.

Tab. 7.2 Zkušební vzorky na měděném podkladu (Esprit 1.9)

Síra – mokrá			Síra – suchá		
Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Sigma 3	Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Sigma 3
<i>Síra</i>	86,45	7,87	<i>Síra</i>	86,36	5,81
<i>Uhlík</i>	13,55	7	<i>Uhlík</i>	13,66	5,2
Uhlík			Stříbrná pasta		
Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Sigma 3	Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Sigma 3
<i>Uhlík</i>	99,63	31,97	<i>Uhlík</i>	8,16	2,41
<i>Síra</i>	0,15	0,09	<i>Chlor</i>	11,58	0,76
<i>Chlor</i>	0,21	0,1	<i>Stříbro</i>	80,26	4,41
Síra 50 % - Uhlík 50 %					
Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Sigma 3			
<i>Síra</i>	15,99	3,55			
<i>Uhlík</i>	84,01	56,32			

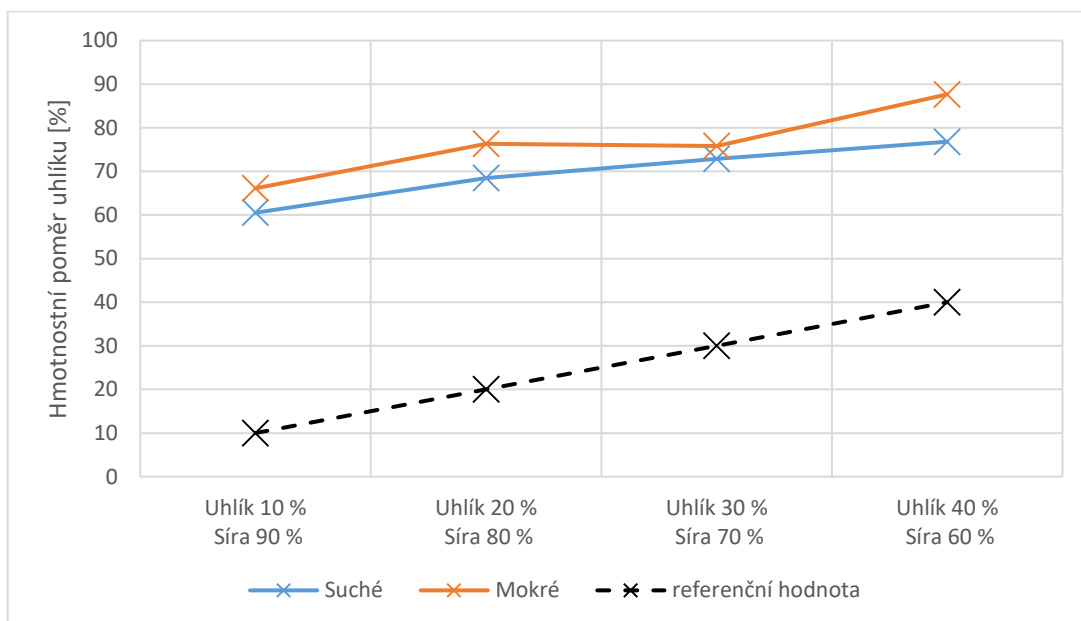
Hlavní pozornost byla věnována především vzorkům síry, kde jeden vzorek byl nasypán na stříbrnou pastu v suché podobě a druhý vzorek byl smočen v izopropylalkoholu a vložen na podklad bez pasty. Výsledky analýzy se liší pouze v desetinách procent a chyba Sigma 3 o 2. Mokrá síra je však lépe aplikovatelná na podklad, protože suchá síra se ve své sypké podobě může během nanášení rozvířit a kontaminovat ostatní vzorky. Z mokré síry se při vyčerpání komory vypaří přítomný izopropylalkohol a vzorek je během zkoumání ve stabilnější podobě než suchá síra.

Vzorek uhlíku byl vyhodnocen jako čistý uhlík, kde zbývající dva prvky (síra a chlor) byly detekovány na tak nízké úrovni, že jsou zanedbatelné. Stříbrná pasta, která se využívá na připevnění vzorků, obsahuje podle analýzy 8 % uhlíku. Jako poslední byl změřen vzorek č. 5 (viz. Tab. 6.1). Z výsledků analýzy je patrné, že změřený poměr neodpovídá naměřenému poměru a také hodnota Sigmy 3 je vyšší než 50.

Následně bylo provedeno měření prvních 4 vzorků (viz. Tab. 6.1). Vzorky byly v suché podobě umístěny do stříbrné pasty na měděný podklad. Stejně jako v případě

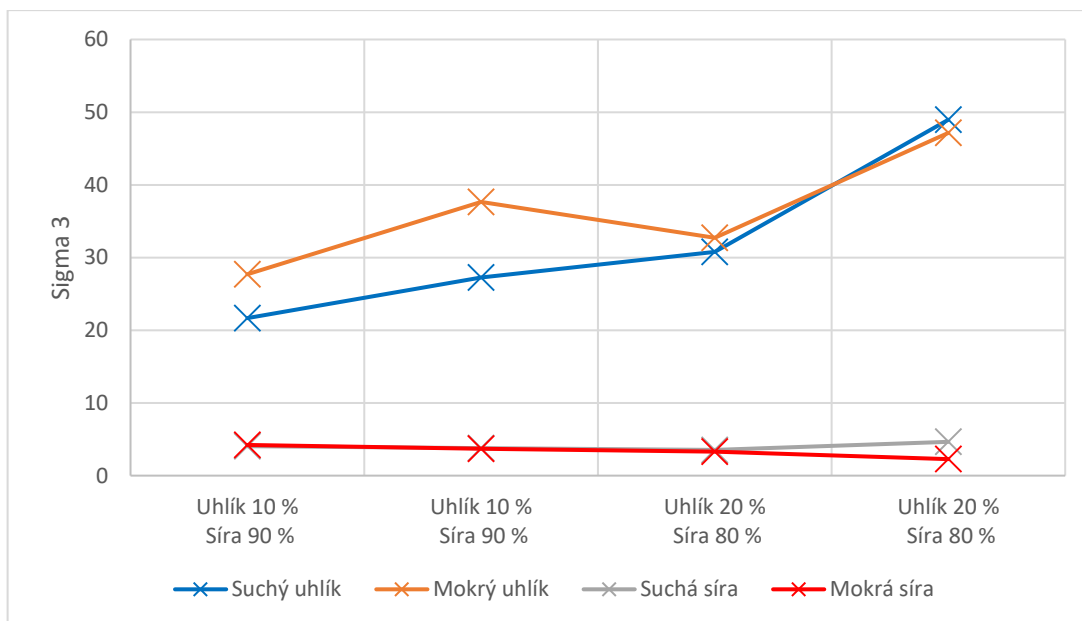
prvního měření bylo urychlovací napětí nastaveno na 30 kV, zvětšení 100x a proud byl měněn tak, aby hodnota deadtime nepřekročila 9 % a analýza trvala kolem 2 minut.

Experimentálně byla další várka vzorků rozpuštěna v izopropylalkoholu a bez pasty vložena na měděný plech. Vyčkalo se, dokud vzorky neseschly a poté byly vloženy do komory. Pro přesnější porovnání jednotlivých směsí byl proud udržován na hodnotě 1nA. Vzorky se měřily při urychlovacím napětí 30 kV.



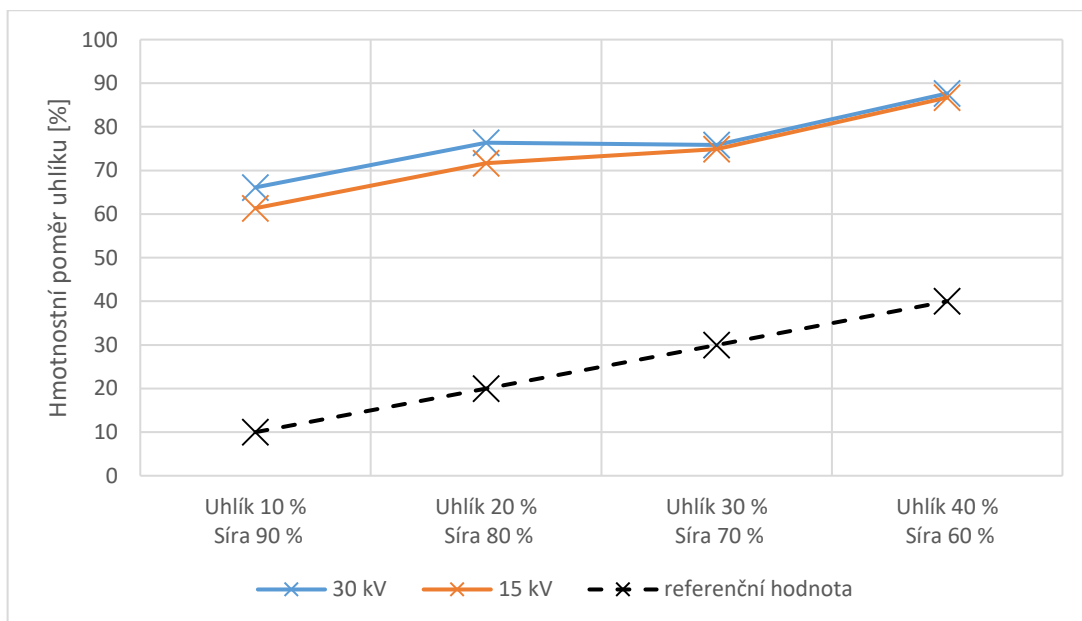
Graf 7.1 Rentgenová spektrální mikroanalýza suchých a mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV (Esprit 1.9)

Z Graf 7.1 je patrné, že rentgenová mikroanalýza směsí neodpovídá naváženým poměrům. Dále je možno upozorovat, že u mokrých vzorků bylo naměřeno vyšší procento uhlíku. Hodnota Sigmy 3 se u uhlíku pohybovala okolo 20, zatímco u síry nepřekročila hodnotu 5. Zároveň u zvyšujícího procentuálního zastoupení uhlíku se hodnota Sigmy 3 dále zvyšovala až dosahovala téměř hodnoty 50 (viz. Graf 7.2).

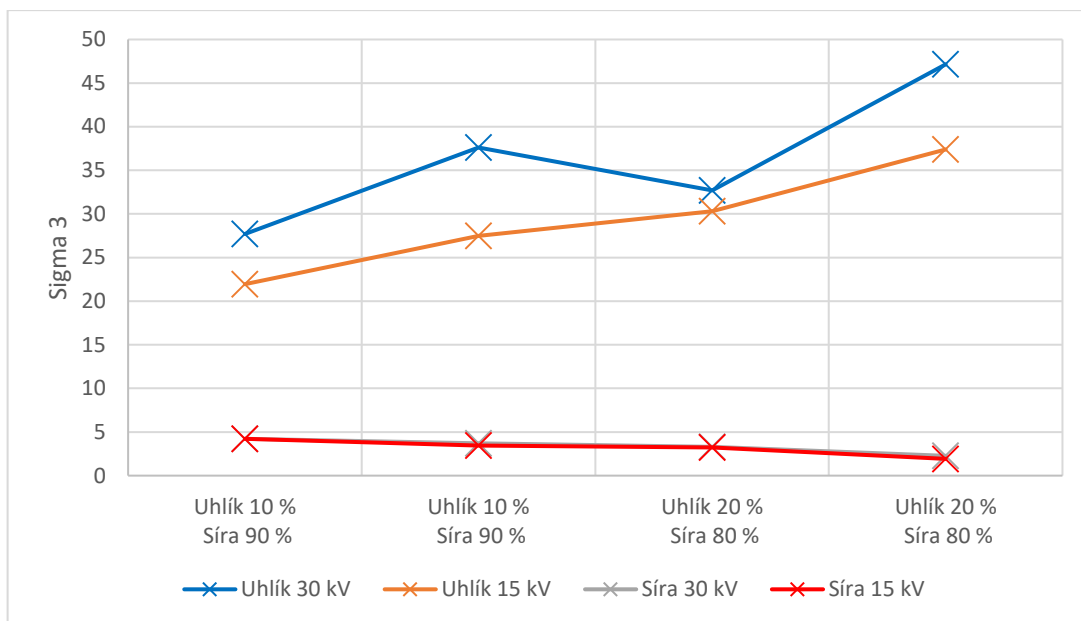


Graf 7.2 Porovnání hodnot Sigmy 3 suchých a mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV(Esprit 1.9)

Mokrě vzorky se změřily také při 15 kV. Při nižším urychlovacím napětím se rtg. záření uvolňuje z menší hloubky směsi (viz. rovnice 2.2). Zároveň by se také měla snížit hodnota Sigmy 3.



Graf 7.3 Rentgenová spektrální mikroanalýza mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV a 15 kV (Esprit 1.9)



Graf 7.4 Porovnání hodnot Sigmy 3 mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV a 15kV (Esprit 1.9)

Po porovnání výsledků hmotnostních poměrů bylo zjištěno, že nižší procento uhlíku bylo změřeno při 15 kV (viz. Graf 7.3). Zároveň bylo zaznamenáno snížení hodnoty Sigmy 3 při urychlovacím napětí 15 kV (viz. Graf 7.4). Rozdíly hmotnostních poměrů se však pohybují pouze v jednotkách procent (viz. Příloha 2). A i přestože se hodnota Sigmy 3 snížila téměř o 10, k výraznému zpřesnění metody nedošlo.

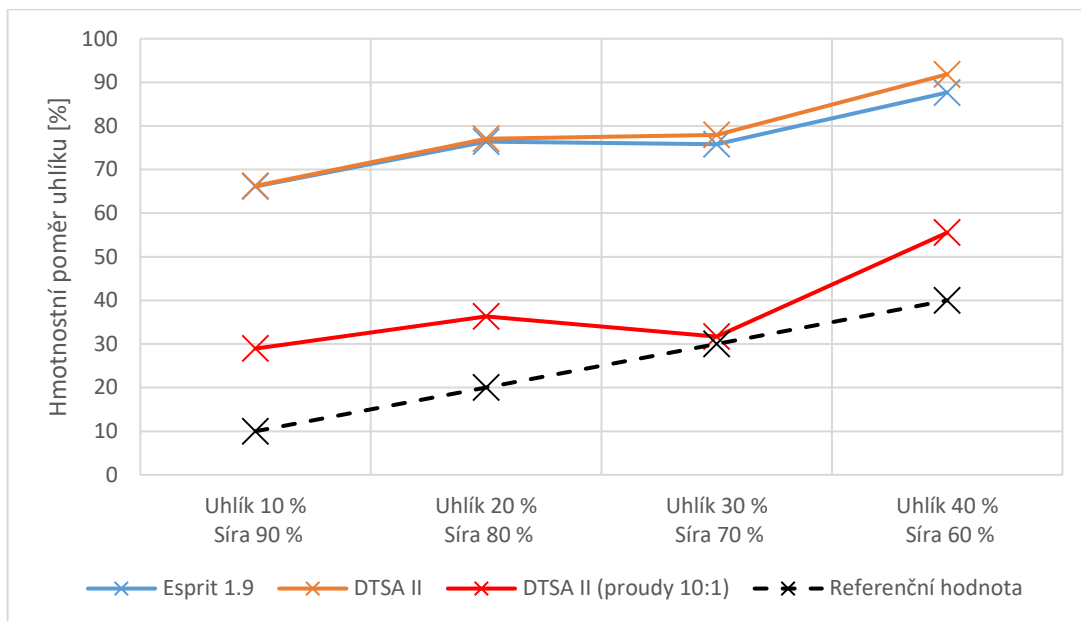
## 7.2.2 Vyhodnocení programem NIST DTSA II

Aby se otestovala hypotéza, zdali se jedná o chybu ve vyhodnocovacím programu, byl použit program DTSA II, který byl vytvořen Mezinárodním institutem standardů a technologie (NIST). Pro tento program však bylo potřeba změřit standardy, aby byl program schopen námi měřené vzorky vyhodnotit.

Na mikroskopu VEGA 3 XMU od firmy Tescan byla tak změřena spektra standardů z Universal standard set G3347 od firmy Agar Scientific registrovány jako sada standardů č. 10097. [33]. Standardy byly změřeny pro urychlovací napětí 30 kV a 15 kV při proudu 1 nA. Především byl zájem o standard C a  $\text{FeS}_2$ . Oproti programu Esprit 1.9 je v DTSA II potřeba zadat proud PE, při kterém bylo změřeno jak spektrum standardů, tak vzorků. Z toho důvodu byly porovnávány pouze ta spektra, která byla měřena při proudu 1 nA.

Rozdíly výsledků z programu Esprit 1.9 a DTSA II (viz. Příloha 3 a Graf 7.5) jsou téměř nepatrné a je možno říci, že oba programy vyhodnocují naměřená spektra stejně. Při větší koncentraci uhlíku ve směsi dokonce došlo u výsledků z DTSA II k většímu odklonění od naváženého poměru.

Jak již bylo zjištěno dříve, dochází k velkému zkreslení výsledků z důvodu znečištění sklička na EDS detektoru uhlíkem. Ve snaze snížit toto zkreslení bylo objeveno, že na rozdíl od programu Esprit 1.9 umožňuje DTSA II nastavovat intenzity spekter použitých standardů. Experimentálně bylo zjištěno, že když se intenzita spektra C standardu vydělí 10, výsledná hodnota hmotnostních poměrů vzorků se výrazně přiblíží k teoretické hodnotě (viz. Graf 7.5). Proto další měření jsou vyhodnocována i s touto konstantou.

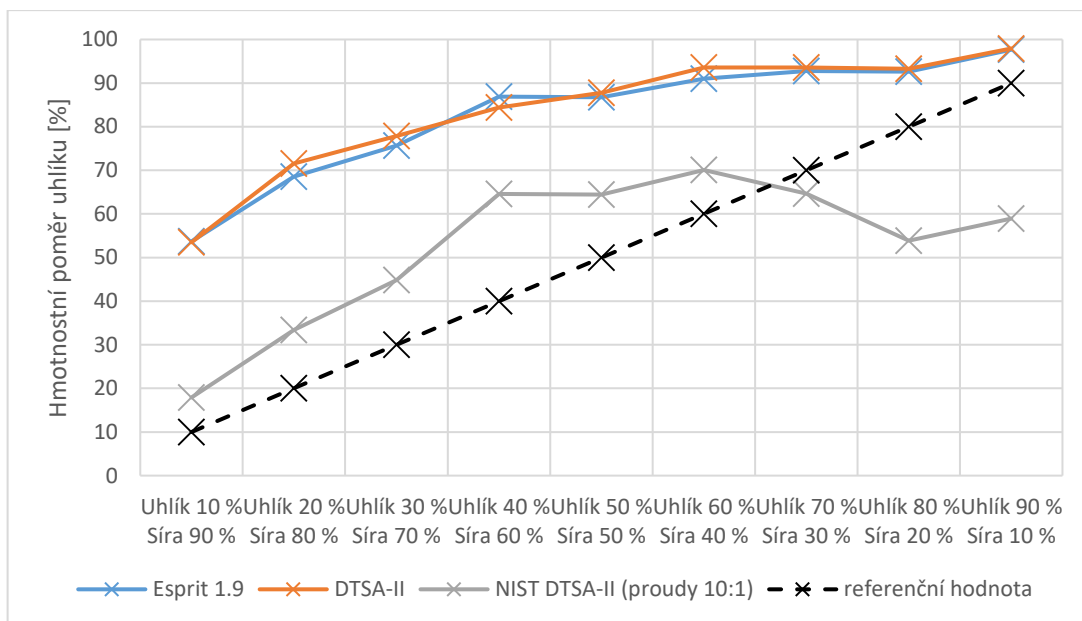


Graf 7.5 Grafické porovnání hmotnostního poměru uhlíku v programech Esprit 1.9 a DTSA II pro mokré vzorky 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV

### 7.3 Měření na hliníkovém podkladu

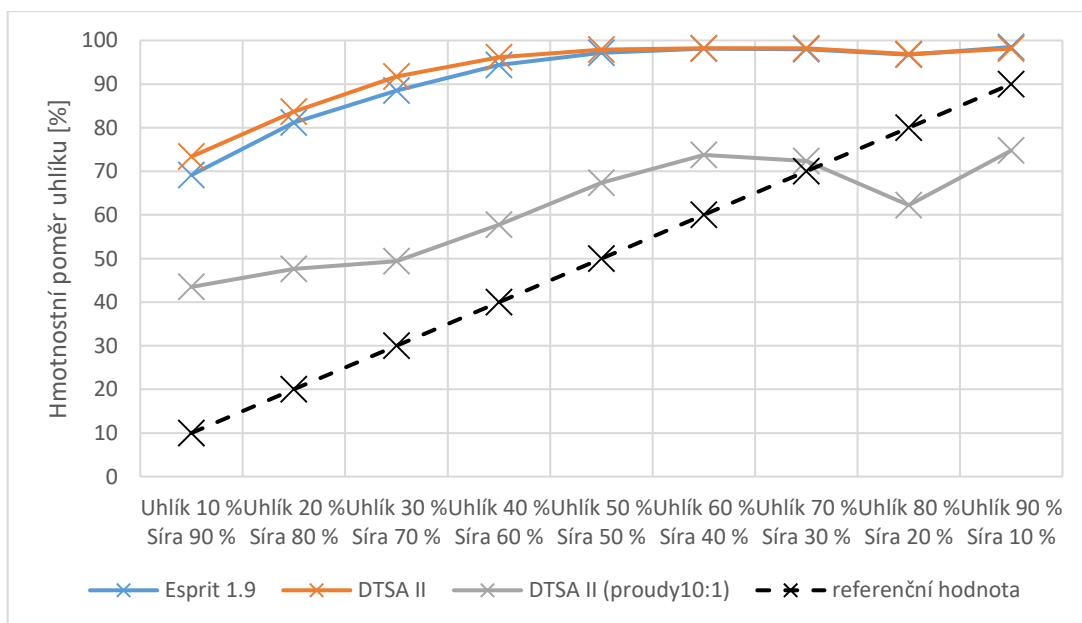
Stejná měření byla provedena i na ostatních zkušebních podkladech a ani u jednoho nedošlo k přiblížení k teoretické hodnotě uhlíku. Stále bylo naměřeno větší procento uhlíku než předpokládaná teorie a bylo zpozorováno, že měření stejných vzorků na různých místech může mít odlišný výsledek hmotnostního poměru až o 10 %, to samé platilo i při měření nové dávky stejného vzorku na stejný podklad. Nebyl tak zjištěn zásadní vliv podkladu na přesnost měření.

Proto byla další měření realizována na hliníkových terčících (stubech), které se běžně v elektronovém mikroskopu využívají. Je to především z důvodu snadného upevnění na stolek v mikroskopu, jednoduššího nanášení vzorku a možnosti připravovat vzorky odděleně, aniž by hrozila kontaminace jednoho vzorku s druhým, jak tomu bylo doposud. Na každý stub byl vzorek vložen v mokřém stavu bez pasty a vyčkalo se, dokud se izopropylalkohol nevypaří. Poté byly stuby vloženy do mikroskopu. Vzorky byly měřeny při urychlovacím napětí 30 kV a 15 kV a proudu 1 nA.



Graf 7.6 Grafické porovnání hmotnostního poměru uhlíku v programech Esprit 1.9 a DTSA II pro mokré vzorky 1-9 na hliníkovém stubu při urychlovacím napětí 30 kV

Při shlednutí Graf 7.6 je vidět, že výsledky z Espritu 1.9 a DTSA II jsou téměř totožné. Znatelně se liší od naváženého poměru, ale ve výsledku mají vzestupný charakter obsahu uhlíku. Naproti tomu, když se zavede přepočít 10:1, je výsledná křivka znatelně blíže ke křivce referenční, ale při vyšším obsahu uhlíku ve směsi dochází ke klesání křivky až pod naváženou úroveň.



Graf 7.7 Grafické porovnání hmotnostního poměru uhlíku v programech Esprit 1.9 a DTSA II pro mokré vzorky 1-9 na hliníkovém stubu při urychlovacím napětí 15 kV



Při urychlovacím napětí 15 kV byl změřen větší hmotnostní poměr uhlíku (viz. Graf 7.7), než tomu bylo u 30 kV. Po zavedení konstanty během výpočtu došlo k přiblížení se k referenční hodnotě, ovšem při vyšší koncentraci uhlíku ve směsi opět došlo k poklesu změřeného procenta uhlíku pod teoretickou úroveň.

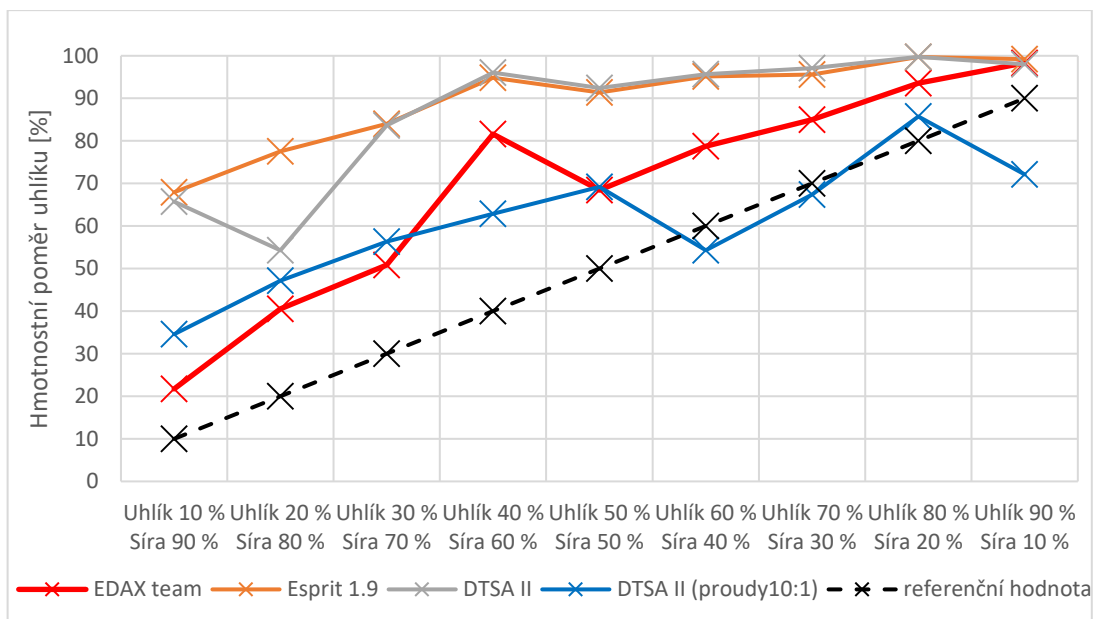
## **7.4 Měření na odlišném zařízení**

Aby se zjistilo, zdali se jedná o špatně promíchaný vzorek, špatně vyhodnocující spektroskop či kombinaci obojího, byly vzorky otestovány ve firmě Thermo Fisher Scientific Brno s.r.o na rastrovacím elektronovém mikroskopu Scios 2 s energiově disperzním spektroskopem od firmy EDAX model OCTANE SUPER

Kvůli odlišnému čerpání komory by mokré vzorky po vyschnutí mohly znečistit a poškodit tubus mikroskopu. Než mohlo být měření provedeno, musely být vzorky nejprve vysušeny a podle pokynů zaměstnanců Thermo Fisher upevněny stříbrnou pastou na hliníkové stuby. Vzorky pak byly ofouknuty dusíkem, aby se zbavilo volných částic vzorku. Analýza byla provedena v pracovní vzdálenosti 7 mm při urychlovacím napětí 30 kV a 15 kV a proudu 1 nA. Naměřená spektra byla vyhodnocena programem EDAX team.

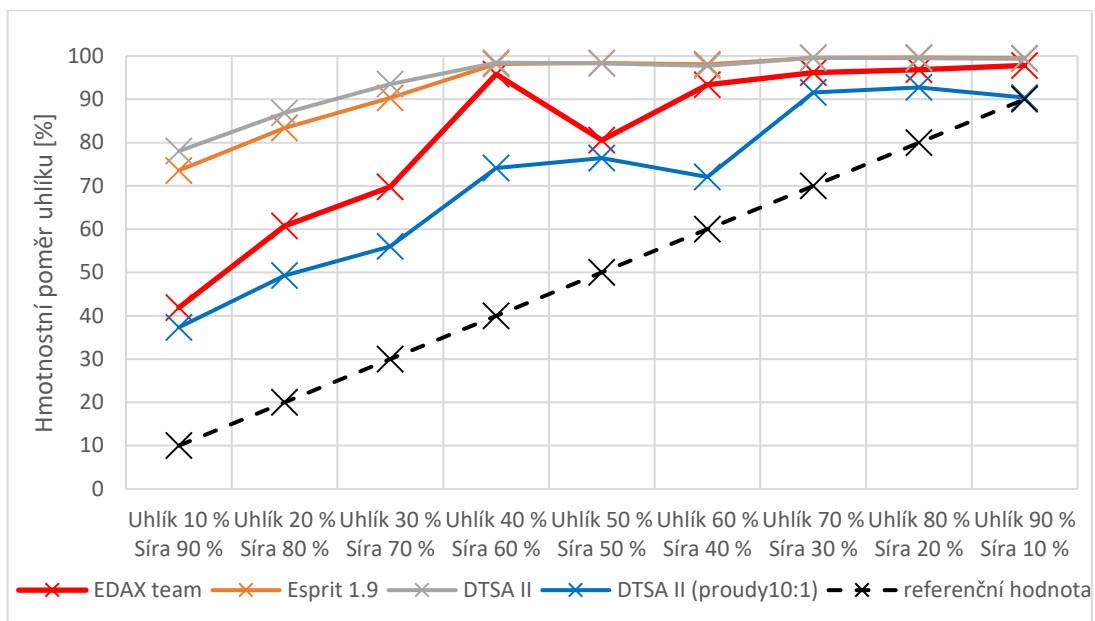
Kvůli nedostatku času byla na každém vzorku provedena pouze tři měření na různých místech a vyhodnocen jejich průměr. Při 15 kV bylo provedeno pouze jedno měření. Výsledky se znatelně lišily od výsledků změřených na mikroskopu VEGA 3 (viz. Příloha 6) a zároveň i od referenční hodnoty (viz. Graf 7.8).

Protože byly vzorky kvalitně opevněny a schopné převozu, byly ty samé vzorky na stubech uzavřeny a převezeny zpět do laboratoře mikroskopických technik na ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně, kde bylo provedeno stejné měření a provedeno porovnání výsledků od obou zařízení.



Graf 7.8 Grafické porovnání měření na mikroskopu Scios 2 (EDAX team) a VEGA 3 XMU sypkých vzorků ve stříbrné pastě na hliníkovém stubu s referenční hodnotou při urychlovacím napětí 30 kV

Po porovnání výsledků při 30 kV je patrné, že výsledky z mikroskopu Scios 2 se více blíží k navážené hodnotě a kromě jedné odchylky mají stejný vzestupný charakter (viz. Graf 7.8). Výsledky stejných vzorků v mikroskopu VEGA 3 XMU vykazují vyšší hodnotu změřeného uhlíku. Po připočtení konstanty 10:1 jsou vypočtené výsledky bližší k hodnotám z mikroskopu Scios 2 a v jednom případě se téměř shodují. Opět však při větší koncentraci uhlíku ve směsi dochází k odchýlení křivky od vzestupného charakteru.



Graf 7.9 Grafické porovnání měření na mikroskopu Scios 2 (EDAX team) a VEGA 3 XMU sypkých vzorků ve stříbrné pastě na hliníkovém stubu s referenční hodnotou při urychlovacím napětí 15 kV

Měření při urychlovacím napětí 15 kV vykazuje vyšší hodnotu naměřeného uhlíku, a to u obou mikroskopů. Stejně jako v případě urychlovacího napětí 30 kV má křivka výsledků z mikroskopu Scios 2 podobný vzestupný charakter jako křivka referenční krom jedné odchylky. Hodnota naměřeného uhlíku je však vyšší než při 30 kV. Po zavedení konstanty 10:1 však došlo k přiblížení výsledné křivky k referenčním výsledkům, na druhou stranu se však vzdálila od křivky ze Sciosu 2.

## 8 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Po změření všech testovacích vzorků za různých podmínek nebylo standardní metodou docíleno výsledků shodujících se namíchaným poměrem vzorků. Každý vzorek byl více jak pětikrát změřen při urychlovacím napětím 30 kV na mikroskopu VEGA 3 XMU při stejných pracovních podmínkách, což je minimální počet měření k tomu, aby se mohla vytvořit nejistota měření typu A.

Tab. 8.1 Výpočet směrodatné odchylky výběrového souboru  $s$  a směrodatné odchylky aritmetického průměru  $s_{\bar{x}}$  pro vzorky č. 1-9 při urychlovacím napětí 30 kV

Směs	Prvek	$\bar{x}$ hmot. poměru [%]	$s$ [%]	$s_{\bar{x}}$
Uhlík 10 % Síra 90 %	Uhlík	61,45	6,99	2,47
	Síra	38,56	7,37	0,36
Uhlík 20 % Síra 80 %	Uhlík	72,90	4,68	1,65
	Síra	27,10	5,08	0,30
Uhlík 30 % Síra 70 %	Uhlík	78,45	4,77	1,69
	Síra	21,55	5,08	0,30
Uhlík 40 % Síra 60 %	Uhlík	88,72	6,25	2,21
	Síra	11,28	6,38	0,34
Uhlík 50 % Síra 50 %	Uhlík	89,05	2,59	1,06
	Síra	10,16	4,29	0,38
Uhlík 60 % Síra 40 %	Uhlík	93,09	2,31	0,94
	Síra	6,91	2,59	0,29
Uhlík 70 % Síra 30 %	Uhlík	94,17	2,01	0,82
	Síra	5,83	2,28	0,28
Uhlík 80 % Síra 20 %	Uhlík	96,19	3,88	1,59
	Síra	3,81	3,98	0,36
Uhlík 90 % Síra 10 %	Uhlík	98,45	0,93	0,38
	Síra	1,55	1,09	0,19

Jako příklad je zde uveden výpočet směrodatné odchylky výběrového souboru  $s$  a směrodatné odchylky aritmetického průměru  $s_{\bar{x}}$  pro uhlík ve vzorku č. 1 (směs Uhlík 10 % - Síra 90 %):

Tab. 8.2 Naměřené hodnoty vzorku směsi Uhlík 10 % - Síra 90 % při urychlovacím napětí 30 kV

Měření	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Uhlík	56,43	51,79	52,87	67,49	67,91	68,42	60,53	66,12
Síra	43,57	48,21	47,13	32,51	32,09	31,58	39,47	33,88

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\bar{x}_{uhlík} = \frac{56,43 + 51,79 + 52,87 + 67,49 + 67,91 + 68,42 + 60,53 + 66,12}{8}$$

$$\bar{x}_{uhlík} = \underline{61,45 \%}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$s_{uhlík} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^8 (x_i - 61,45)^2}{7}}$$

$$s_{uhlík} = \underline{6,99}$$

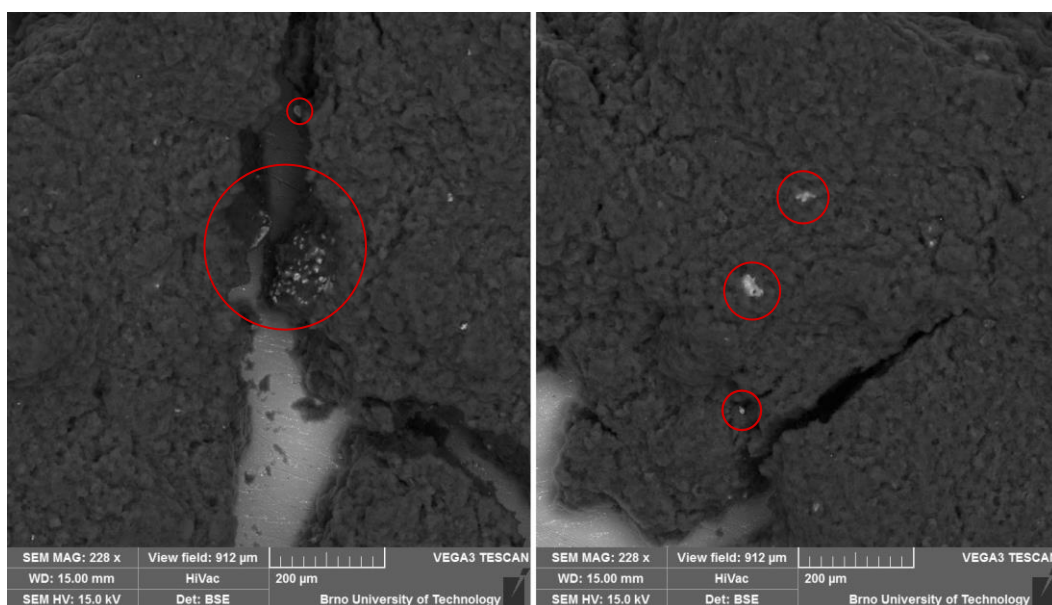
$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n - 1)}}$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{8}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^8 (x_i - 61,45)^2}{56}}$$

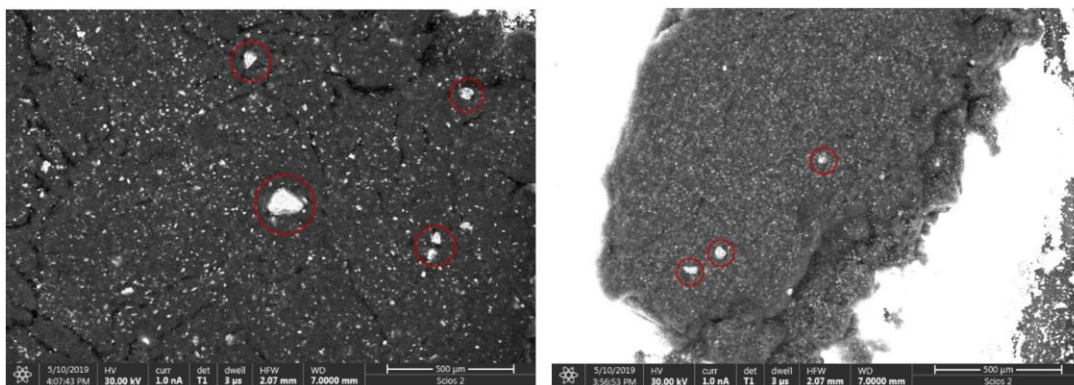
$$s_{\bar{x}} = \underline{2,47}$$

Výsledná směrodatná odchylka aritmetického průměru jednotlivých vzorků dosahuje řádu jednotek procent, což je dostatečně nízká hodnota. Ovšem konečný výsledek neodpovídá předpokládané teorii a jak je vidět v Tab. 8.2, naměřená hodnota závisí na místě, kde je měření prováděno. Vzorky jsou tedy s největší pravděpodobností nerovnoměrně rozmíchané.

K ověření nerovnoměrnosti uhlíku a síry ve směsi byl použit detektor BSE, který detektuje zpětně odražené elektrony, které zobrazují materiálový kontrast ve vzorku. Byly pořízeny snímky jak mokrých vzorků v mikroskopu VEGA 3 XMU (viz. Obr. 8.1), tak vzorky připraveny ve firmě Thermo Fisher Scientific Brno s.r.o v mikroskopu Scios 2 (viz. Obr. 8.2).

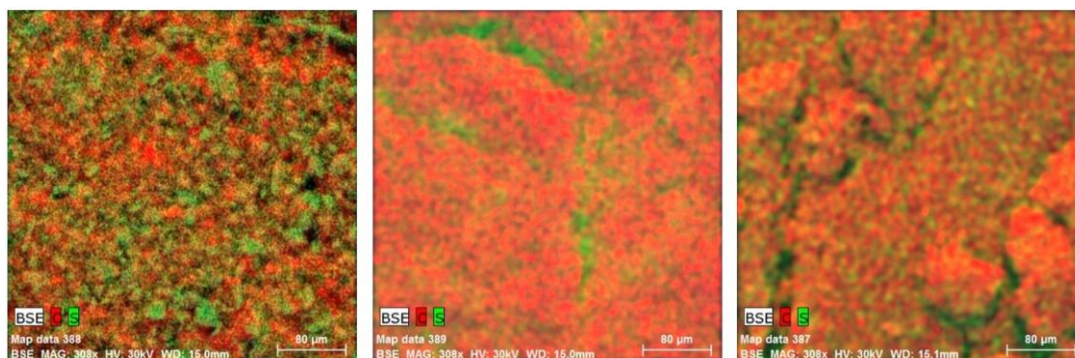


Obr. 8.1 Snímky z BSE detektoru v mikroskopu VEGA 3 XMU – mokrý vzorek  
Uhlík 80 % - Síra 20 %



Obr. 8.2 Snímky z BSE detektoru v mikroskopu Scios 2 –vzorek Uhlík 60 % - Síra 40 %;  
Uhlík 50 % - Síra 50 %

Na obou fotkách si lze povšimnout velkých kusů síry napříč směsí. Zároveň bylo provedeno prvkové mapování vzorků č. 1, 5 a 9 na mikroskopu VEGA 3 XMU. Byla snaha zjistit rozložení síry a uhlíku ve směsi mimo oblasti obsahující větší kusy síry (viz. Obr. 8.3).



Obr. 8.3 Mapping vzorků Uhlík 10 % - Síra 90 %; Uhlík 50 % - Síra 50 %;  
Uhlík 90 % - Síra 10 % – uhlík (červená), síra (zelená)

Po proložení vrstev mapy uhlíku, síry a topografii směsi je patrné, že síra se nachází převážně v trhlinách ve směsi a na velkých rovných plochách je zahalena silnou vrstvou uhlíku.

# ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byly provedeny rentgenové spektrální mikroanalýzy bateriových hmot a vyhodnoceny chyby měření. Pro tyto účely byly připraveny vzorky směsi síry a uhlíku o různých hmotnostních poměrech. Před měřením namíchaných směsí byly otestovány 4 podklady (viz. Tab. 7.1) na přítomnost uhlíku. Bylo zjištěno, že i u čistých podkladů, jako je křemíkový wafer očištěný izopropylalkoholem, bylo naměřeno okolo 10 % uhlíku se směrodatnou odchylkou 0,1 %.

Na měděném plechu byla provedena rentgenová spektrální mikroanalýza zkušebních prvků (viz. Tab. 7.2). V čisté síře bylo naměřeno okolo 10 % uhlíku a u vzorku Uhlík 50 % - Síra 50 % se hodnota hmotnostního poměru uhlíku pohybovala okolo 80 %, ale s chybou Sigma 3 okolo 50. Dále bylo provedeno měření suchých a mokrých vzorků č. 1-4 (viz. Tab. 6.1). Bylo zjištěno, že suché vzorky vykazují nižší hodnotu naměřeného uhlíku (viz. Příloha 1), a i hodnota nejistoty Sigma 3 dosahovala u suchých vzorků nižších hodnot než u vzorků mokrých. (viz. Graf 7.2). Při urychlovacím napětí 15 kV byla změřena nižší hodnota uhlíku než v případě 30 kV a zároveň hodnota Sigmy 3 byla také nižší (viz. Graf 7.4). Ovšem hodnoty změřené při 15 kV byly stejně jako při 30 kV příliš vzdálené od teoretické hodnoty, a proto byla i nadále věnována pozornost měření při 30 kV a 15 kV bylo používáno jako podpůrné měření.

Naměřená spektra mokrých vzorků byla kromě Esprit 1.9 vyhodnocena ještě programem DTSA II. Výsledky z obou programů byly totožné s největší odchylkou 4 %. Experimentálně bylo zjištěno, že když se intenzita spektra C standardu vydělí 10, výsledná hodnota hmotnostních poměrů se výrazně přiblíží k teoretické hodnotě (viz. Graf 7.5). Následná měření tak byla vyhodnocována jak programem Esprit 1.9, tak i programem DTSA II s reálnými hodnotami a se započítaným poměrem 10:1.

Stejná měření byla provedena i na ostatních zkušebních podkladech a ani u jednoho nedošlo k přiblížení k teoretické hodnotě uhlíku ve směsi. Byla tak zavrhnuta hypotéza, že by druh podkladu mohl výrazně ovlivnit měření vzorků obsahující uhlík, a tak byla další měření prováděna na hliníkových stubech. Zde už byla provedena měření všech připravených mokrých vzorků (viz. Příloha 4). Stejně jako tomu bylo v předchozích měření, hodnoty změřených hmotnostních poměrů uhlíku neodpovídaly předpokládané teorii. Po zavedení poměru proudu 10:1 došlo k výraznému přiblížení výsledků k referenční hodnotě. Ovšem při větším množství uhlíku ve směsi docházelo k poklesu naměřeného uhlíku až pod teoretickou úroveň. K tomuto jevu docházelo jak u 30 kV, tak i u 15 kV (viz. Graf 7.6 a Graf 7.7).

Vzorky byly následně změřeny ve firmě Thermo Fisher Scientific Brno s.r.o na rastrovacím elektronovém mikroskopu Scios 2 s energiově disperzním spektroskopem od firmy EDAX model OCTANE SUPER. Kvůli odlišnému čerpání komory musely být vzorky vysušeny a upevněny na stub za použití stříbrné pasty. Takto připravené vzorky byly vyhodnoceny v programu EDAX team na mikroskopu Scios 2 a následně znovu změřeny a vyhodnoceny na UETE v programu Esprit 1. 9, DTSA II s reálnými hodnotami

i se započítaným poměrem 10:1 (viz. Příloha 6 a Příloha 7). Krom jedné odchylky byla naměřená křivka v Sciosu 2 nejbližší k teoretické hodnotě a měla podobný vzestupný charakter (viz. Graf 7.8 a Graf 7.9). Křivka po zavedení konstanty byla do hodnoty směsi Uhlík 50 % - Síra 50 % podobná s rozdílem okolo 10 %. Při větší koncentraci uhlíku ve směsi docházelo vlivem konstanty k silnému zkreslení výsledků.

K ověření nerovnoměrnosti uhlíku a síry ve směsi byly pořízeny snímky BSE detektorem (viz. Obr. 8.1 a Obr. 8.2), a zároveň byl proveden mapping prvků (viz. Obr. 8.3), který prokázal, že síra se převážně nachází v puklinách a je zahalena vrstvou uhlíku.

Výsledná nejistota typu A se pohybovala okolo 2, což je velice nízká hodnota, ovšem z praktického hlediska nepoužitelná, jelikož na některých místech se výsledky liší i o více jak 10 % a analýza by se musela provádět nejlépe více jak desetkrát, aby výsledný aritmetický průměr byl dostatečně přesný.

Bylo dokázáno, že rentgenová spektrální mikroanalýza prováděná v mikroskopu VEGA 3 XMU a vyhodnocena programem Esprit 1.9 nepřináší relevantní výsledky při měření hmotnostního poměru uhlíku v testovacích směsích. Pokud jsou však změřená spektra vyhodnocena v programu DTSA II po zavedení poměru proudu 10:1, je dosaženo přiblížení se k výsledkům, jaké byly změřeny v mikroskopu Scios 2, které se považují za nejbližší realitě. Ovšem při vyšší koncentraci uhlíku ve směsi dochází k silném zkreslení výsledků. Tato metoda vyhodnocení je tak nevhodná pro vzorky s vysokým hmotnostním poměrem uhlíku ve směsi. Zároveň bylo potvrzeno nerovnoměrné rozložení síry ve směsi. Je proto potřeba zdokonalit používanou techniku míchání, aby byla síra rovnoměrně rozmíchána a nedocházelo ke shlukování síry do větších mas, které pak zásadně ovlivňují měření.



# LITERATURA

- [1] PROF. RNDR. SVOBODA, Emanuel., RNDr. BARTUŠKA, CSc., BEDNAŘÍK, CSc., LEPIL a CSc., ŠIROKÁ. *Přehled středoškolské fyziky*. 4. Praha: Prometheus, 2006. ISBN 978-80-7196-307-3.
- [2] Electron Microscopy Tutorial. *Advanced Microscopy: University of Utah* [online]. Utah, 2018 [cit. 2018-12-10]. Dostupné z: <https://advanced-microscopy.utah.edu/education/electron-micro/>
- [3] ING. ČUDEK, Pavel. *Scintilační detektor sekundárních elektronů pro ESEM*. Brno, 2015. Disertační práce, 137 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Doc. Ing. Josef Jiráček, CSc.
- [4] *In-Situ Electron Microscopy At High Resolution*. 1. World Scientific Pub Co Inc, 2008. ISBN 9812797335.
- [5] HAILIANG, Wang a Yang YUAN. Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium–Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. *Nano Letters* [online]. 2011, , 4 [cit. 2019-02-19]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl200658a>
- [6] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací. *Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého v Olomouci a Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR* [online]. Olomouc, b.r. [cit. 2018-12-05]. Dostupné z: [http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El\\_mikr/El\\_mikr.html](http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html)
- [7] Instrumentation. *Electron Microanalysis @ NAU* [online]. 2015 [cit. 2019-02-13]. Dostupné z: <https://www2.nau.edu/micro-analysis/wordpress/index.php/instrumentation/>
- [8] VESELÝ, Jakub. *Porovnání mikroskopických diagnostických metod*. Brno, 2012. Bakalářská práce 33 s. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ Fakulta elektrotechniky A komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Pavel Čudek.
- [9] REIMER, Ludwig. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis* [online]. Second completely revised and updated edition. Berlin: Springer, 1998 [cit. 2019-05-19]. Series in optical sciences (Springer). ISBN 978-3-642-08372-3.

- [10] GOLDSTEIN, Joseph. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2003. ISBN 0306472929.
- [11] Emise a absorpce světla. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2019, , 1 [cit. 2019-02-19]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/776-emise-a-absorpce-svetla>
- [12] A. K., Dokania a P. KRUIT. *Concept and operation of Schottky emitter without suppressor electrode* [online]. 2009, , 6 [cit. 2019-02-19]. Dostupné z: <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:a865aea6-6f8e-41f4-9216-ed03faf8983e/datastream/OBJ/download>
- [13] YPS Schottky Thermal Field Emission Sources. *Rave Scientific* [online]. b.r. [cit. 2018-12-05]. Dostupné z: <https://ravescientific.com/filaments-and-cathodes/yps-schottky-emitters#RS-MN-14-FE4803>
- [14] Chapter 2 ELECTRON OPTICS. EGERTON, R.F. *Physical Principles of Electron Microscopy* [online]. Springer, 2005, s. 30 [cit. 2018-12-11]. ISBN 978-0-387-26016-7.
- [15] STOKES, Debbie. *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. 1. Chichester, U.K.: Wiley, 2008. ISBN 978-0-470-06540-2.
- [16] RNDR. FRANK, Luděk,. *Speciální diagnostika* [online]. Brno, b.r. [cit. 2019-05-19]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/priloha.php?dpid=22277](https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=22277). Skripta. VUT FEKT.
- [17] SEILER, H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Institut fur Physik der Universitiit Hohenheim* [online]. West Germany, 1983, , 19 [cit. 2018-12-17]. Dostupné z: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.332840>
- [18] SSDs detector. *Globalsino* [online]. b.r. [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: <http://www.globalsino.com/EM/image1/2532.jpg>
- [19] P10, 10% Methane in Argon, Compressed. *BOC: A Member of The Linde Group* [online]. BOC, 2018 [cit. 2018-12-14]. Dostupné z: [http://msds.chemalert.com/company/5071/download/0009103\\_001\\_001.pdf](http://msds.chemalert.com/company/5071/download/0009103_001_001.pdf)
- [20] Silicon Drift Detectors Explained. *Www.oxford-instruments.com/nanoanalysis* [online]. Oxford Instruments, 2012 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z:

<https://engineering.temple.edu/sites/engineering/files/Oxford%20EDS-%20Silicon%20Drift%20Detectors%20Explained.pdf>

- [21] MASONE, Justin. ED-XRF: Principles and Applications. *DocPlayer* [online]. 2019 [cit. 2019-02-19]. Dostupné z: <http://docplayer.net/50196859-Ed-xrf-principles-and-applications-justin-masone-shimadzu-scientific-instruments-7-june-2016-amc-uiuc.html>
- [22] VACÍK, Jiří. *Přehled středoškolské chemie*. 4. vyd., v SPN - pedagogickém nakl. 2. vyd. Praha: SPN - pedagogické nakladatelství, 1999. ISBN 80-723-5108-7.
- [23] *Introduction to EDS analysis: Reference Manual*. Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany, 2011.
- [24] Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. b.r. [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/eds.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html)
- [25] SDD Principle. *Atomic Energy Agency* [online]. b.r. [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TCS-51/html/topics/214.html>
- [26] BC. BARABÁŠOVÁ, Iveta. *Nejistoty měření průtoku páry*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Petr Bobák, Ph.D.
- [27] XIANG, Chen, Kristin A. PERSSON a Qiang ZHANG. Combining theory and experiment in lithium–sulfur batteries: Current progress and future perspectives. *ScienceDirect* [online]. 2017, 1(1), 17 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1369702118303511?token=B51DF1E638DC9FC40E803499068ACC04CD981933F21DDD42890A14D7949BD608FCC20F36907295DC3B648E0462DE8E4C>
- [28] NIST DTSA II. *National Institute of Standards and Technology* [online]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2019 [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://cstl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/>
- [29] Brněnský technik vyvíjí baterie budoucnosti z lithia a síry. *Novinky.cz* [online]. Česká republika: Seznam.cz, 2003 [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://www.novinky.cz/veda-skoly/473019-brnensky-technik-vyviji-baterie-budoucnosti-z-lithia-a-siry.html>
- [30] *TIMCAL SUPER P™ Conductive Carbon Black* [online]. b.r. [cit. 2018-12-06]. Dostupné z:

<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=57510d36c05545e5b9541296f4f6b064&ckck=1>

- [31] Sulfur: Purum p.a.,  $\geq 99.5\%$  (T). *Honeywell: Research Chemicals* [online]. b.r. [cit. 2018-12-06]. Dostupné z: <https://shop-lab-honeywell.com/sulfur-84683/>
- [32] Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line. *Fritsch* [online]. 2019 [cit. 2019-03-30]. Dostupné z: <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-7-premium-line/>
- [33] 10097. *Reference standarts for x-ray mikroanalysis: Registered Standard No. 10097*. MikroAnalysis Consultants Ltd, b.r.

# SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

Zkratky:

SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
BSE	Zpětně odražené elektrony
SE	Sekundární elektrony
WDS	Vlnově disperzní spektroskopie
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
SDD	Silikonový driftový detektor

Veličiny:

$\lambda$	Vlnová délka [m]
$\nu$	Frekvence záření [Hz]
$E_0$	Energie primárních elektronů [eV]
$E$	Energie kvanta [eV]
$n$	Řád interference [-]
$d$	Vzdálenost meziatomových rovin [m]
$\theta$	Úhel [°]
$h$	Planckova konstanta [ $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ]
$c$	Rychlost světla ve vakuu [ $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ ]
$I_{cm}$	Intenzita kontinuálního záření
$Z$	Atomové číslo [-]
$\bar{Z}$	Aritmetický průměr atomového čísla [-]

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1	Zjednodušené schéma rastrovacího elektronového mikroskopu (převzato z [7]) .....	9
Obr. 1.2	Principiální schéma katody skládající se z termoemisního zdroje elektronů, Wehneltova válce a anody (převzato z [9]) .....	11
Obr. 1.3	Autoemisní zdroj elektronů Butlerova typu (převzato z [9]) .....	11
Obr. 1.4	Potenciální bariéra ( $\Phi_w$ ) na rozhraní kov – vakuum a pokles potenciálové energie $V(z)$ se vzrůstajícím externím elektrickým polem $E$ pro termoemisní, autoemisní a Schottkyho emisi (převzato z [9]) .....	12
Obr. 1.5	Čtyři základní parametry elektronového svazku ovlivňující kvalitu obrazu: velikost elektronové stopy $d_p$ , proud elektronové stopy $i_p$ , prostorový úhel stopy od osy svazku $\alpha_p$ a urychlovací napětí $V_0$ (převzato z [10]) .....	14
Obr. 2.1	Velikost excitovaného objemu pro signály při dopadu svazku primárních elektronů (převzato z [15]) .....	15
Obr. 2.2	Energiové rozložení signálních elektronů (převzato z [3]) .....	17
Obr. 2.3	Příklad rtg. spektra pro čistou síru .....	18
Obr. 2.4	Duane-Hunt limit pro simulované spektrum uhlíku (převzato z [10]) ..	19
Obr. 2.5	Vznik charakteristického rtg. záření (převzato z [16]) .....	20
Obr. 3.1	Princip WDS analýzy (převzato z [18]) .....	22
Obr. 3.2	Schématické uspořádání plynem plněného poměrného sčítače (převzato z [10]) .....	22
Obr. 3.3	Cutaway diagram ukazující konstrukci SDD detektoru (převzato z [20]) .....	24
Obr. 3.4	Schématické uspořádání $\text{Si}(\text{Li}^+)$ detektoru (převzato z [21]) .....	25
Obr. 3.5	Schématické zobrazení $\text{Si}(\text{Li}^+)$ detektoru (převzato z [23]) .....	25
Obr. 3.6	Schodovitý elektrický signál rtg. záření na EDS detektor [24] .....	26
Obr. 3.7	Principiální schéma SDD (převzato z [20]) .....	27
Obr. 3.8	Schématické zobrazení SDD detektoru (převzato z [20]) .....	27
Obr. 3.9	Tvar digitálního signálu z předzesilovače (převzato z [20]) .....	28
Obr. 3.10	Porovnání EDS a WDS analýzy ve výsledném spektru [10] .....	29
Obr. 6.1	Mřížka LVSTD detektoru před a po vyčištění .....	33
Obr. 8.1	Snímky z BSE detektoru v mikroskopu VEGA 3 XMU – mokrý vzorek Uhlík 80 % - Síra 20 % .....	45
Obr. 8.2	Snímky z BSE detektoru v mikroskopu Scios 2 – vzorek Uhlík 60 % - Síra 40 %; Uhlík 50 % - Síra 50 % .....	46
Obr. 8.3	Mapping vzorků Uhlík 10 % - Síra 90 %; Uhlík 50 % - Síra 50 %; Uhlík 90 % - Síra 10 % – uhlík (červená), síra (zelená) .....	46

# SEZNAM TABULEK

Tab. 1.1	Porovnání zdrojů rastrovacího elektronového mikroskopu [13] [10] .....	13
Tab. 3.1	Porovnání mezi typy spektrálních spektroskopů [10] .....	29
Tab. 6.1	Směsi uhlíku a síry v různých hmotnostních poměrech v procentech .....	33
Tab. 7.1	Výsledky rentgenové mikroanalýzy zkušebních podkladů .....	34
Tab. 7.2	Zkušební vzorky na měděném podkladu (Esprit 1.9) .....	35
Tab. 8.1	Výpočet směrodatné odchylky výběrového souboru $s$ a směrodatné odchylky aritmetického průměru $s_x$ pro vzorky č. 1-9 při urychlovacím napětí 30 kV ....	44
Tab. 8.2	Naměřené hodnoty vzorku směsi Uhlík 10 % - Síra 90 % při urychlovacím napětí 30 kV .....	44

# SEZNAM GRAFŮ

Graf 7.1	Rentgenová spektrální mikroanalýza suchých a mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV (Esprit 1.9) .....	36
Graf 7.2	Porovnání hodnot Sigmy 3 suchých a mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV(Esprit 1.9) .....	37
Graf 7.3	Rentgenová spektrální mikroanalýza mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV a 15 kV (Esprit 1.9) .....	37
Graf 7.4	Porovnání hodnot Sigmy 3 mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV a 15kV (Esprit 1.9) .....	38
Graf 7.5	Grafické porovnání hmotnostního poměru uhlíku v programech Esprit 1.9 a DTSA II pro mokré vzorky 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV .....	39
Graf 7.6	Grafické porovnání hmotnostního poměru uhlíku v programech Esprit 1.9 a DTSA II pro mokré vzorky 1-9 na hliníkovém stubu při urychlovacím napětí 30 kV .....	40
Graf 7.7	Grafické porovnání hmotnostního poměru uhlíku v programech Esprit 1.9 a DTSA II pro mokré vzorky 1-9 na hliníkovém stubu při urychlovacím napětí 15 kV .....	40
Graf 7.8	Grafické porovnání měření na mikroskopu Scios 2 (EDAX team) a VEGA 3 XMU sypkých vzorků ve stříbrné pastě na hliníkovém stubu s referenční hodnotou při urychlovacím napětí 30 kV .....	42
Graf 7.9	Grafické porovnání měření na mikroskopu Scios 2 (EDAX team) a VEGA 3 XMU sypkých vzorků ve stříbrné pastě na hliníkovém stubu s referenční hodnotou při urychlovacím napětí 15 kV .....	43



# PŘÍLOHY

Příloha 1 Rentgenová spektrální mikroanalýza suchých a mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV (Esprit 1.9)

Stav		Suché		Mokré	
Směs	Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Sigma 3	Hmotnostní poměr [%]	Sigma 3
Uhlík 10 % Síra 90 %	Uhlík	60,53	21,67	66,12	27,7
	Síra	39,47	4,03	33,88	4,22
Uhlík 20 % Síra 80 %	Uhlík	68,46	27,27	76,36	37,63
	Síra	31,54	3,78	23,64	3,69
Uhlík 30 % Síra 70 %	Uhlík	72,91	30,79	75,82	32,71
	Síra	27,09	3,54	24,18	3,29
Uhlík 40 % Síra 60 %	Uhlík	76,8	48,96	87,66	47,15
	Síra	23,2	4,65	12,34	2,27

Příloha 2 Rentgenová spektrální mikroanalýza mokrých vzorků 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV a 15 kV (Esprit 1.9)

Urychlovací napětí		30 kV		15 kV	
Směs	Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Sigma 3	Hmotnostní poměr [%]	Sigma 3
Uhlík 10 % Síra 90 %	Uhlík	66,12	27,7	61,35	21,95
	Síra	33,88	4,22	38,65	4,22
Uhlík 20 % Síra 80 %	Uhlík	76,36	37,63	71,66	27,47
	Síra	23,64	3,69	28,34	3,46
Uhlík 30 % Síra 70 %	Uhlík	75,82	32,71	74,92	30,3
	Síra	24,18	3,29	25,08	3,24
Uhlík 40 % Síra 60 %	Uhlík	87,66	47,15	86,71	37,39
	Síra	12,34	2,27	13,29	1,92

Příloha 3 Porovnání výsledků v programech Esprit 1.9 a DTSA II pro mokré vzorky 1-4 na mědi při urychlovacím napětí 30 kV

Program		Esprit 1.9	DTSA II	DTSA II (proudy 10:1)
Směs	Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]
Uhlík 10 % Síra 90 %	Uhlík	66,12	66,26	28,95
	Síra	33,88	33,74	71,05
Uhlík 20 % Síra 80 %	Uhlík	76,36	77,09	36,31
	Síra	23,64	22,91	63,69
Uhlík 30 % Síra 70 %	Uhlík	75,82	77,97	31,73
	Síra	24,18	22,03	68,27
Uhlík 40 % Síra 60 %	Uhlík	87,66	91,84	55,53
	Síra	12,34	8,16	44,47

Příloha 4 Porovnání výsledků v programech Esprit 1.9 a DTSA II pro mokré vzorky 1-9 na hliníkovém stubu při urychlovacím napětí 30 kV

Program		Esprit 1.9	DTSA II	DTSA II (proudy10:1)
Směs	Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]
Uhlík 10 % Síra 90 %	<i>Uhlík</i>	53,70	53,49	17,91
	<i>Síra</i>	46,30	46,51	82,09
Uhlík 20 % Síra 80 %	<i>Uhlík</i>	68,57	71,59	33,38
	<i>Síra</i>	31,43	28,41	66,62
Uhlík 30 % Síra 70 %	<i>Uhlík</i>	75,63	77,86	44,81
	<i>Síra</i>	24,37	22,14	55,19
Uhlík 40 % Síra 60 %	<i>Uhlík</i>	86,89	84,41	64,60
	<i>Síra</i>	13,11	15,59	35,40
Uhlík 50 % Síra 50 %	<i>Uhlík</i>	86,74	87,77	64,47
	<i>Síra</i>	13,26	12,23	35,53
Uhlík 60 % Síra 40 %	<i>Uhlík</i>	91,00	93,57	70,07
	<i>Síra</i>	9,00	6,43	29,93
Uhlík 70 % Síra 30 %	<i>Uhlík</i>	92,74	93,60	64,63
	<i>Síra</i>	7,26	6,40	35,37
Uhlík 80 % Síra 20 %	<i>Uhlík</i>	92,65	93,27	53,90
	<i>Síra</i>	7,35	6,73	46,10
Uhlík 90 % Síra 10 %	<i>Uhlík</i>	97,66	97,93	58,97
	<i>Síra</i>	2,34	2,07	41,03

Příloha 5 Porovnání výsledků v programech Esprit 1.9 a DTSA II pro mokré vzorky 1-9 na hliníkovém stubu při urychlovacím napětí 15 kV

Program		Esprit 1.9	DTSA II	DTSA II (proudy10:1)
Směs	Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]
Uhlík 10 % Síra 90 %	<i>Uhlík</i>	69,14	73,37	43,49
	<i>Síra</i>	32,81	26,63	56,51
Uhlík 20 % Síra 80 %	<i>Uhlík</i>	81,17	83,69	47,62
	<i>Síra</i>	18,83	16,31	52,38
Uhlík 30 % Síra 70 %	<i>Uhlík</i>	88,52	91,76	49,38
	<i>Síra</i>	11,48	8,24	50,62
Uhlík 40 % Síra 60 %	<i>Uhlík</i>	94,37	96,14	57,75
	<i>Síra</i>	5,63	3,86	42,25
Uhlík 50 % Síra 50 %	<i>Uhlík</i>	97,20	97,88	67,36
	<i>Síra</i>	6,38	2,12	32,64
Uhlík 60 % Síra 40 %	<i>Uhlík</i>	98,15	98,21	73,78
	<i>Síra</i>	1,85	1,79	26,22
Uhlík 70 % Síra 30 %	<i>Uhlík</i>	97,98	98,18	72,36
	<i>Síra</i>	2,02	1,82	27,64
Uhlík 80 % Síra 20 %	<i>Uhlík</i>	96,74	96,85	62,22
	<i>Síra</i>	3,26	3,15	37,78
Uhlík 90 % Síra 10 %	<i>Uhlík</i>	98,49	98,15	74,77
	<i>Síra</i>	1,68	1,85	25,23

Příloha 6 Výsledky měření na mikroskopu Scios 2 (EDAX team) a VEGA 3 XMU syvkých vzorků ve stříbrné pastě na hliníkovém stubu při urychlovacím napětí 30 kV

Program		EDAX team	Esprit 1.9	DTSA II	DTSA II (proudy10:1)
Směs	Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]
Uhlík 10 % Síra 90 %	<i>Uhlík</i>	21,73	67,94	65,75	34,58
	<i>Síra</i>	78,27	32,06	34,25	65,42
Uhlík 20 % Síra 80 %	<i>Uhlík</i>	40,52	77,56	54,29	47,20
	<i>Síra</i>	59,48	22,44	45,71	52,80
Uhlík 30 % Síra 70 %	<i>Uhlík</i>	50,87	83,99	83,62	56,33
	<i>Síra</i>	49,13	16,01	16,38	43,67
Uhlík 40 % Síra 60 %	<i>Uhlík</i>	81,61	94,88	96,02	62,89
	<i>Síra</i>	18,39	5,12	3,98	37,11
Uhlík 50 % Síra 50 %	<i>Uhlík</i>	68,44	91,37	92,44	69,19
	<i>Síra</i>	31,56	7,05	7,56	30,81
Uhlík 60 % Síra 40 %	<i>Uhlík</i>	78,78	95,18	95,66	54,29
	<i>Síra</i>	21,22	4,82	4,34	45,71
Uhlík 70 % Síra 30 %	<i>Uhlík</i>	84,96	95,61	97,11	67,41
	<i>Síra</i>	15,04	4,39	2,89	32,59
Uhlík 80 % Síra 20 %	<i>Uhlík</i>	93,53	99,73	99,75	85,74
	<i>Síra</i>	6,47	0,27	0,25	14,26
Uhlík 90 % Síra 10 %	<i>Uhlík</i>	98,33	99,24	97,99	72,17
	<i>Síra</i>	1,67	0,76	2,01	27,83

Příloha 7 Výsledky měření na mikroskopu Scios 2 (EDAX team) a VEGA 3 XMU sybkých vzorků ve stříbrné pastě na hliníkovém stubu při urychlovacím napětí 15 kV

Program		EDAX team	Esprit 1.9	DTSA II	DTSA II (proudy10:1)
Směs	Prvek	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]	Hmotnostní poměr [%]
Uhlík 10 % Síra 90 %	<i>Uhlík</i>	41,87	73,56	78,02	37,31
	<i>Síra</i>	58,13	26,44	21,98	62,69
Uhlík 20 % Síra 80 %	<i>Uhlík</i>	60,75	83,40	86,81	49,30
	<i>Síra</i>	39,25	16,60	13,19	50,70
Uhlík 30 % Síra 70 %	<i>Uhlík</i>	69,77	90,28	93,51	55,99
	<i>Síra</i>	30,23	9,72	6,49	44,01
Uhlík 40 % Síra 60 %	<i>Uhlík</i>	95,79	98,17	98,44	74,15
	<i>Síra</i>	1,62	1,83	1,56	25,85
Uhlík 50 % Síra 50 %	<i>Uhlík</i>	80,53	98,40	98,30	76,39
	<i>Síra</i>	19,47	1,60	1,70	23,61
Uhlík 60 % Síra 40 %	<i>Uhlík</i>	93,36	98,10	97,69	72,05
	<i>Síra</i>	6,64	1,90	2,31	27,95
Uhlík 70 % Síra 30 %	<i>Uhlík</i>	96,13	99,57	99,57	91,57
	<i>Síra</i>	3,87	0,43	0,43	8,43
Uhlík 80 % Síra 20 %	<i>Uhlík</i>	96,82	99,65	99,49	92,74
	<i>Síra</i>	1,21	0,35	0,51	7,26
Uhlík 90 % Síra 10 %	<i>Uhlík</i>	97,82	99,50	99,30	90,40
	<i>Síra</i>	0,83	0,50	0,70	9,58